

SÉRIE A, N° 771.

N° D'ORDRE :
1554.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Félix BIDET,

Ancien préparateur à l'École Polytechnique.

1^{re} THÈSE. — ACTION DU GAZ AMMONIAC SUR LES CHLORHYDRATES
D'AMINES PRIMAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *24* Juin 1914, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER, *Président,*
URBAIN, } *Examineurs.*
LEDUC, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1914



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549913_0054

IR A, n° 771.

D'ORDRE :

1854.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Félix BIDET,

Ancien préparateur à l'École Polytechnique.

1^{re} THÈSE. — ACTION DU GAZ AMMONIAC SUR LES CHLORHYDRATES
D'AMINES PRIMAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenu le Juin 1914, devant la Commission d'Examen.



MM. HALLER, *Président*,
URBAIN, } *Examineurs*.
LEDUC, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1914

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur ..	Mécan. analytique et Mécan. céleste.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires. {	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÉNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
Professeurs.....	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	Émile BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Mathématiques générales.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Histologie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
Professeurs adjoints...	Léon BERTRAND.....	Géologie.
	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Péetrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A LA MÉMOIRE

DE

MON FRÈRE,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE
DE LA VILLE DE PARIS.

A MON MAITRE

MONSIEUR ALBERT COLSON,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueux dévouement.

PREMIÈRE THÈSE.

ACTION DU GAZ AMMONIAC

SUR LES

CHLORHYDRATES D'AMINES PRIMAIRES.

INTRODUCTION.

Les travaux scientifiques dont cette question a été l'objet sont peu nombreux. Dans une étude sur les équilibres et déplacements réciproques des alcalis volatils en présence de l'eau ⁽¹⁾, Berthelot a montré que l'ammoniac déplace partiellement la pipéridine, mais à peu près totalement la pyridine. M. Colson ⁽²⁾ a fait voir que si l'on met en présence du gaz ammoniac, les chlorhydrates de pipéridine ou de diisobutylamine pris à l'état solide, la réaction est limitée par la pression. Inversement, la décomposition des sels ammoniacaux par les amines précédentes donne lieu à une réaction limitée par la tension du gaz ammoniac et constitue ainsi un phénomène de dissociation hétérogène. Dans une Note ultérieure ⁽³⁾, le même savant a vérifié le caractère réversible de la réaction entre l'ammoniac et le chlorhydrate

⁽¹⁾ BERTHELOT, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXI, 1893, p. 293.

⁽²⁾ COLSON, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXIV, 1897, p. 503.

⁽³⁾ COLSON, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXXII, 1901, p. 1563.

de pipéridine en mesurant la tension observée à partir de la pipéridine liquide et du chlorhydrate d'ammoniaque solide au voisinage de 0° .

La première Partie de ce Mémoire a pour objet de démontrer que, si l'on part d'un système formé de gaz ammoniac et d'un chlorhydrate neutre d'amine primaire, la réaction est limitée par la réaction inverse et de déterminer la valeur numérique de cette limite en fonction de certaines grandeurs physiques.

Cette première Partie est divisée en quatre Chapitres d'après la nature de l'amine primaire.

Chapitre I : Équilibre chimique du système chlorhydrate d'isoamylamine inactive et gaz ammoniac.

Chapitre II : Action comparative du gaz ammoniac sur le chlorhydrate d'amylamine normale et sur le chlorhydrate d'isoamylamine inactive.

Chapitre III : Équilibre chimique du système : chlorhydrate d'éthylamine et gaz ammoniac.

Chapitre IV : Équilibre chimique du système chlorhydrate d'éthylène-diamine et gaz ammoniac.

La seconde Partie traite de la formation et des propriétés d'hydrates d'amines primaires dont l'existence n'a pas encore été signalée. Plusieurs auteurs, en particulier Pickering ⁽¹⁾ et surtout Henry ⁽²⁾, ont étudié ces composés. Henry a obtenu les monohydrates dérivés des méthylamines et des éthylamines et a déterminé leurs formules moléculaires.

Mes recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie à l'École Polytechnique. Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma très sincère reconnaissance à mon aîné, M. Albert Colson, qui a bien voulu me prodiguer

⁽¹⁾ PICKERING, *Journ. Chem. Society*, t. LXIII, 1893.

⁽²⁾ HENRY, *Bull. Acad. roy. des Sc. de Belgique*, 3^e série, t. XXVII, p. 448 et 474.

ses conseils éclairés et mettre à ma disposition les ressources de son laboratoire. Je tiens aussi à témoigner ma vive gratitude à M. Urbain, professeur à la Sorbonne, dont l'intérêt, toujours bienveillant, a été, pour moi, un encouragement des plus précieux.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DU GAZ AMMONIAC SUR LES CHLORHYDRATES D'AMINES PRIMAIRES.

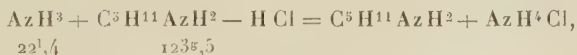
CHAPITRE PRÉLIMINAIRE.

MÉTHODES GÉNÉRALES ET APPAREILS.

Méthodes générales. — En vue de démontrer l'existence d'une limite et de mesurer sa valeur, j'ai suivi deux méthodes, l'une directe, l'autre inverse, qui se contrôlent l'une par l'autre.

La méthode directe consiste à faire réagir du gaz ammoniac sur un excès de sel neutre pur et anhydre.

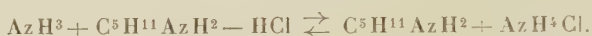
Considérons, par exemple, le système formé de chlorhydrate d'isoamylamine et d'ammoniac :



Au lieu de mettre en présence des quantités proportionnelles à celles de l'équation précédente, j'ai pris des masses de chlorhydrate variant entre 0^g,800 et 1^g,800 pour un volume approximatif d'ammoniac de 70^{cm}³. Théoriquement en appliquant cette équation, ce volume gazeux exige seulement 0^g,387 de chlorhydrate neutre.

La méthode inverse consiste à mettre en présence le chlorhydrate d'ammoniaque et l'amine primaire liquide

employés à molécules égales. Dans le choix de ce rapport équimoléculaire, j'ai été guidé par une hypothèse dont l'expérience a montré l'inexactitude. Je supposais, en effet, que la réaction de l'ammoniac sur $C^5H^{11}AzH^2-HCl$ était limitée par la réaction de l'amine mise en liberté sur le chlorhydrate d'ammoniaque qui venait de prendre naissance et j'admettais l'équilibre réversible



Des essais nombreux et concordants ont renversé nettement cette hypothèse en montrant l'existence de réactions secondaires entre l'amine déplacée par l'ammoniac et le chlorhydrate neutre de cette amine demeuré intact.

Si l'on compare les systèmes mis initialement en jeu pour la réaction directe et pour la réaction inverse, on peut signaler, *a priori*, deux différences. Mais ces différences, comme je vais le démontrer, ne sont qu'apparentes et s'effacent entièrement au cours du phénomène. Dans la méthode directe, en effet, le système est formé d'un gaz (AzH^3) et d'un solide (chlorhydrate d'amine), tandis que, dans la méthode inverse, il est composé d'un liquide (amine) et d'un solide (AzH^3Cl). Or, la réaction inverse engendre un nouveau solide (chlorhydrate d'amine primaire) et bientôt cette transformation est totale, car l'amine organique est entièrement combinée : on retrouve donc, à ce moment, le système formé d'un gaz et d'un solide comme dans la réaction directe.

Une seconde différence serait due au rapport pondéral des composants. Dans la méthode directe, en effet, j'ai pris plusieurs molécules de chlorhydrate d'amine pour une molécule d'ammoniac, tandis que dans la méthode inverse j'ai employé le chlorhydrate d'ammoniaque et l'amine à molécules égales. Pour ce dernier système, l'attaque de AzH^3Cl par l'amine se fait rapidement, même à 0° , et met en liberté de l'ammoniac. Mais, comme j'ai éliminé

ce gaz, à plusieurs reprises, au moyen de la trompe, il en résulte que la quantité du chlorhydrate d'ammoniaque diminue, tandis que celle du chlorhydrate de l'amine augmente suivant le même rapport. A un moment donné, après avoir extrait du système une certaine masse de gaz, j'ai donc obtenu pour les composants un rapport d 1 même ordre de grandeur que dans la réaction directe. Effectivement, l'expérience m'a démontré que les pressions, mesurées à température définie, sont concordantes quelle que soit la nature du système initial.

Appareil. — L'appareil représenté (*fig. 1*) a servi dans toutes mes expériences. Il se compose d'un long tube de cristal courbé à angle aigu dont le diamètre intérieur est de 9^{mm}.

La grande branche, longue environ de 95^{cm}, porte, au voisinage de la courbure un tube latéral, muni d'un robinet à vide par lequel on pourra, à volonté, soit introduire, soit enlever du gaz ammoniac. Elle communique par un tube de caoutchouc, à paroi très résistante, long de 2^m à 2^m,50 avec un réservoir mobile plein de mercure que l'on peut déplacer verticalement devant la règle divisée. Une ligature avec du fil de fer permet de réunir le tube de caoutchouc avec la grande branche. De plus, il est nécessaire de faire le joint au moyen du mastic Golaz pour empêcher les fuites même les plus minimes.

La petite branche, longue environ de 40^{cm}, contient :

1^o Une colonne de baryte anhydre et poreuse, maintenue entre deux tampons de coton de verre et qui assure la dessiccation du système pendant toute la durée de l'expérience;

2^o Un cylindre de plomb qui, par l'effet de plusieurs secousses imprimées à l'appareil, viendra briser, au moment voulu, la pointe supérieure effilée du tube-matière;

3^o Un tube en verre très mince, renfermant un poids

connu du chlorhydrate de l'amine étudiée. Ce sel est employé seul ou divisé par de petits fragments de verre très bien desséchés afin d'accroître les surfaces de contact entre le gaz et le solide. La petite branche est maintenue tout

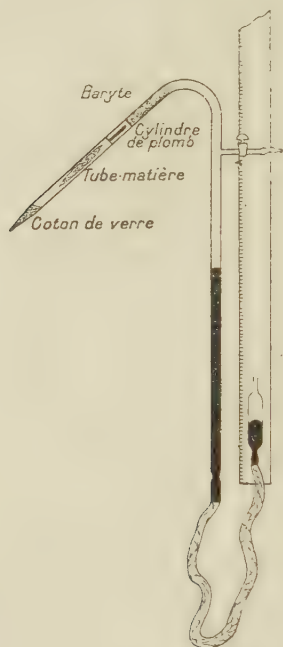


Fig. 1.

entière à température constante. Le volume de l'appareil ne dépasse pas 90cm^3 . Son tube latéral, muni d'un robinet à vide, est relié d'une part avec la trompe, de l'autre avec le producteur de gaz ammoniac.

Production des températures constantes. — J'ai utilisé, aussi souvent que possible, la propriété présentée par les changements d'état physique et j'ai choisi les points fixes

suivants :

Ébullition du chlorure de méthyle...	—23
Ébullition de l'anhydride sulfureux..	— 9,5
Fusion de la glace.....	0
Fusion du bromure d'éthylène.....	+ 9,15
Fusion de l'acide acétique.....	+16,3
Ébullition du méthylal.....	43
Ébullition du chloroforme.....	61

Pour obtenir des températures intermédiaires, j'ai utilisé, quelquefois, le courant d'eau du laboratoire qui atteint son régime au bout de 1 ou 2 heures. Mais, le plus souvent, je me suis servi d'une grande masse d'eau maintenue à température sensiblement constante par un courant de vapeur à 100° qui traverse le liquide d'un : façon intermittente.

Thermostat à chlorure de méthyle ou à liquide sulfureux. — Le meilleur dispositif pour diminuer la vitesse d'évaporation de ces produits est un vase de Dewar cylindrique à double enveloppe et à parois non argentées. Pour empêcher la caléfaction que j'ai constatée souvent avec CH_3Cl , mais rarement avec SO_2 ; il suffit d'ajouter un petit fragment de brique poreuse qui détermine la vaporisation uniforme du liquide. Pour un volume initial de 300^{cm}³ de CH_3Cl , la partie évaporée au bout de 17 heures est environ de 65 pour 100 (température ambiante + 7°).

Thermostat à glace fondante. — Il comprend une allonge cylindrique pouvant contenir 700^g de glace et une cloche en verre épais dont la douille laisse passer la partie effilée de cette allonge (fig. 2).

Dans l'espace annulaire, on introduit quelques plaques de soude caustique qui dessèchent l'air et diminuent, par conséquent, sa conductibilité. Tout l'ensemble est enveloppé d'une feuille de ouate assez épaisse.

Ce dispositif très simple donne de bons résultats comme le montrent les chiffres suivants :

Glace fondue en 8 heures : 250g (temp. ambiante + 14°);

Glace fondue en 16 heures : 350g (temp. ambiante + 13°).

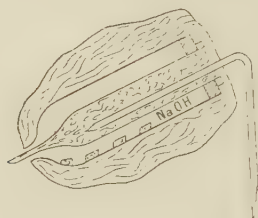


Fig. 2.

La petite branche de l'appareil où s'effectue la réaction d'équilibre est disposée parallèlement aux parois de l'allonge et à une petite distance (2^{cm}) de la paroi inférieure. Sans cette précaution, l'appareil se brise, parfois, au niveau de la courbure.

Thermostat à grande masse d'eau. — Il se compose d'un grand flacon de Woolf à trois tubulures d'une capacité de 8^l. Afin d'éviter autant que possible les pertes de chaleur par conductibilité ou par rayonnement, le flacon rempli d'eau et entouré de papier d'amiante est placé dans l'intérieur d'un cylindre formé de plaques de liège. L'intervalle entre ce cylindre et le vase de verre est garni de fine râpure de liège desséchée avec soin. Le thermostat recouvert à l'extérieur de ouate en feuilles, est incliné de telle façon que la petite branche de l'appareil, introduite par la tubulure centrale, soit à peu près parallèle aux parois du flacon.

Les tubulures latérales servent pour l'arrivée et l'échappement de la vapeur d'eau à 100° que l'on fait passer de temps en temps dans le liquide jusqu'à ce que la tem-

pérature voulue (indiquée par un thermomètre au dixième) ait été atteinte.

Mesure des pressions gazeuses. — L'instrument de mesure est constitué par une règle en bois divisée exactement en millimètres et fixée verticalement contre la muraille. Le réservoir mobile, étant toujours en contact avec cette règle, l'observation du niveau du mercure dans ce vase se fait directement.

Pour déterminer la position du ménisque dans la grande branche, je vise son sommet, au moyen d'une réglette en aluminium dont le bord supérieur est taillé en biseau et qui porte, en son milieu, un niveau à bulle d'air. La position de cette bulle démontre que la réglette est horizontale. Elle coïncide, donc, d'un côté avec le sommet du ménisque et de l'autre avec l'une des divisions de la règle. Les lectures faites de cette manière ne comportent pas une précision supérieure à $\frac{1}{200}$ et n'ont pas subi de correction.

Marche d'une expérience. — Après avoir versé dans le tube de caoutchouc et le réservoir tout le mercure nécessaire, j'ai fait le vide dans l'appareil au moyen de la trompe. Il est essentiel d'éliminer totalement les bulles d'air qui restent toujours dans le tube de caoutchouc après l'introduction du mercure. A cet effet, la grande branche étant toujours reliée à la trompe, j'ai élevé et abaissé un grand nombre de fois le réservoir en verre et, grâce à ce mouvement alternatif, j'ai réussi à faire passer dans le tube de verre toutes les bulles gazeuses.

Pour dessécher le tube, je l'ai chauffé légèrement dans toute sa longueur en ayant soin de maintenir à l'intérieur une pression très faible (20^{mm} environ). Ensuite, j'ai introduit successivement dans la petite branche, une colonne de baryte anhydre, un cylindre de plomb, le tube-

matière étiré en pointe très fine du côté de ce cylindre, enfin j'ai scellé au chalumeau.

Le remplissage par le gaz ammoniac a été effectué dans toutes mes expériences d'après la méthode de Rudberg qui permet d'éliminer non seulement les dernières traces d'air mais encore la vapeur d'eau condensée sur les parois internes du verre, ce qui est, à mon point de vue, beaucoup plus important.

En conséquence, j'ai fait le vide dans mon appareil une dizaine de fois, au moins, et, après chaque fois, j'ai laissé rentrer lentement l'ammoniac pur et sec.

Afin d'étudier la réaction inverse, j'ai utilisé le même appareil que pour la réaction directe, mais j'ai dû modifier le mode opératoire. Il importe, en effet, de déterminer, à l'instant voulu, le contact entre l'amine liquide et le chlorhydrate d'ammoniaque, puis d'éliminer totalement l'air de l'appareil sous l'influence combinée du vide et du gaz ammoniac mis en liberté par la base organique. A différentes reprises, j'ai constaté que, même à 0°, l'attaque du sel par l'amine commence dès que le contact a été établi et qu'elle progresse avec rapidité.

Pour atteindre le but indiqué, j'ai introduit dans un tube en verre mince d'abord l'amine liquide (1^{mol}), ensuite un tampon de coton de verre qui ne touche pas ce produit, enfin le chlorhydrate d'ammoniaque pur (1^{mol}). Ce tube, une fois fermé à la lampe, je l'ai fait passer avec précaution dans la petite branche de l'appareil, inclinée de telle façon qu'il n'y ait pas le moindre contact entre les deux corps comme le montre la figure 3.

Après avoir scellé au chalumeau l'extrémité de cette petite branche, j'ai fait le vide dans l'appareil.

En faisant tourner lentement ce dernier de façon que la grande branche reprenne la position verticale, le liquide s'écoule peu à peu sur le solide et met en liberté le gaz. Aussitôt, j'ai brisé la pointe effilée du tube-matière par

le choc du cylindre de plomb, puis, après avoir laissé dégager une petite quantité d'ammoniac, j'ai fait le

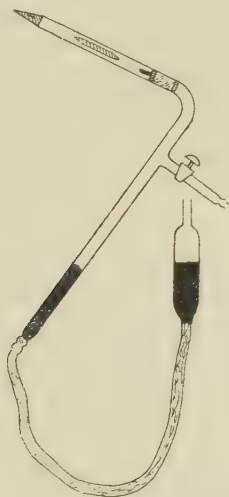


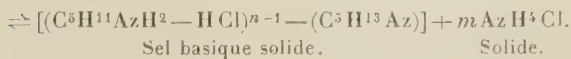
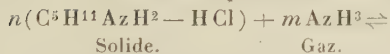
Fig. 3.

vide à la trompe et j'ai répété plusieurs fois cette opération de telle sorte que l'air soit totalement éliminé.

CHAPITRE I.

CHLORHYDRATE D'ISOAMYLAMINE INACTIVE.

Équilibre chimique du système.



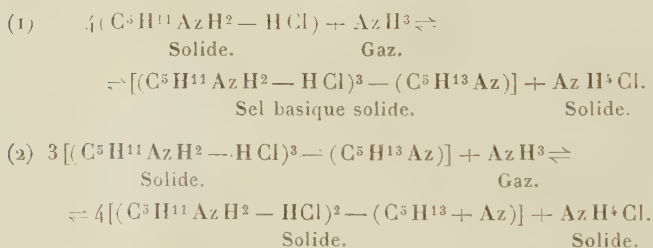
Le système étudié est monovariant, car il comporte trois constituants indépendants et quatre phases.

On peut considérer comme constituants indépendants : l'ammoniac, le chlorhydrate de l'amine et le chlorhydrate d'ammoniaque.

Outre la phase gazeuse constituée par l'ammoniac, on compte trois phases solides. En effet, dès que l'attaque a commencé, on se trouve en présence :

- 1^o Du chlorhydrate d'ammoniaque;
- 2^o D'un chlorhydrate basique de l'amine primaire;
- 3^o Du chlorhydrate neutre de cette amine resté intact.

Sous l'influence de quantités croissantes d'ammoniac, un sel basique déterminé est remplacé par un autre, de même fonction, dans lequel le rapport de l'amine au chlorhydrate neutre est plus grand. Par conséquent, le nombre des phases n'a pas varié dans les conditions où j'ai expérimenté. Pour le démontrer, il suffit d'envisager les deux états d'équilibres correspondant aux réactions successives suivantes :



En rapprochant ces deux systèmes, on voit donc que l'addition d'ammoniac transforme le composé où le rapport de la base au chlorhydrate est égal à $\frac{1}{3}$ en un nouveau composé où ce rapport prend la valeur $\frac{1}{2}$, ce qui donne toujours trois phases solides.

Existence de plusieurs tensions fixes à température constante. — A température constante, le système monovariant formé, soit à partir de chlorhydrate d'isoamylamine et de gaz ammoniac, soit à partir du chlorhydrate d'ammoniaque et d'isoamylamine, présente autant de tensions fixes différentes qu'il y a de chlorhydrates basiques définis d'isoamylamine.

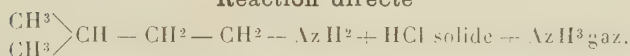
Ces composés à fonction mixte répondent à la formule générale

$$(\text{C}^3\text{H}^{11}\text{AzH}^2 - \text{HCl})^q - (\text{C}^3\text{H}^{11}\text{AzH}^2)^p.$$

Les valeurs de $\frac{p}{q}$ déterminées par l'expérience sont exprimées par des rapports simples.

Les expériences que je vais décrire feront apparaître à température constante, les changements brusques de pression qui permettent de conclure à la formation de ces composés définis.

Réaction directe



Préparation de l'ammoniac. — Comme matière première, j'ai pris le chlorhydrate d'ammoniaque pur du commerce. Après l'avoir fait cristalliser dans l'eau, j'ai traité les cristaux pulvérisés par l'alcool de façon à éliminer les chlorhydrates de bases organiques plus solubles que AzH^1Cl .

Pour déplacer AzH^3 , j'ai chauffé le solide précédent avec de la potasse concentrée et j'ai recueilli le gaz dans l'eau refroidie vers 0° , de manière à obtenir une solution marquant environ 20° Baumé.

Il suffisait alors pour isoler le gaz ammoniac de chauffer modérément cette solution au bain-marie entre 50° et 60° . En sortant du ballon, le gaz traverse un manchon en verre incliné comme un réfrigérant ascendant, puis se dessèche dans une série d'éprouvettes à pied contenant des plaques de soude et de la baryte anhydre. Le producteur d'ammoniac était relié avec l'appareil qui est le siège de la réaction par un tube en T communiquant avec la trompe par son autre extrémité. Le fonctionnement de deux robinets en verre, placés sur ce tube, permettait de réunir l'appareil soit avec la trompe, soit avec le générateur d'ammo-

niac. Lorsque tous les robinets étaient fermés, le gaz se dégageait dans l'atmosphère par un tube de sûreté plongeant dans le mercure et fixé au col du ballon qui contenait la solution ammoniacale.

Préparation du chlorhydrate d'isoamylamine inactive. — Pour obtenir ce composé défini, j'ai desséché l'amine primaire sur la baryte anhydre, puis je l'ai rectifiée à 97°-98° (non corrigé). J'ai pesé, au milligramme près, une certaine quantité de base, et après l'avoir dissoute dans l'eau, je l'ai traitée très lentement par le volume théorique d'une solution titrée d'acide chlorhydrique pur. J'ai constaté, dans ces conditions, la neutralité au tournesol. En effet ayant pris 9^g,980 d'amine pure, j'ai versé exactement 26^{cm}³,35 de liqueur acide, volume indiqué par le calcul et j'ai obtenu la neutralité au tournesol avec 26^{cm}³,40, soit un très léger excès d'acide.

Cette réaction de l'acide chlorhydrique dilué sur une amine primaire m'a conduit à une remarque assez générale, qui donne un moyen commode d'apprécier la neutralisation. Tant que la saturation de l'amine par l'acide placé dans la burette graduée n'est pas atteinte, on aperçoit au niveau de la goutte qui adhère à la partie effilée de cette burette une fumée blanche qui descend vers le liquide basique sous forme de colonne opaque. Cette fumée disparaît complètement dès que le tournesol indique la neutralité.

La saturation étant obtenue, on évapore à siccité au bain-marie la solution de chlorhydrate neutre. On recueille le sel et, après l'avoir comprimé à la presse entre des feuilles de papier à filtrer, on le place dans le vide en présence d'acide sulfurique pendant 15 jours au moins.

Ce mode de préparation, à partir de quantités définies d'amine primaire et d'acide indique la pureté du chlorhydrate que j'ai toujours vérifié d'ailleurs par un dosage

de chlore à l'état de chlorure d'argent :

	Chlore en centièmes.
Premier échantillon	29,33
Deuxième échantillon.....	29,39

Quantité théorique pour $C^5H^{11}AzH^2 - HCl$: 29,55 pour 100.

J'ai toujours suivi la méthode précédente pour obtenir les chlorhydrates neutres des autres amines primaires étudiés aux Chapitres suivants.

EXISTENCE ET GRANDEUR DE LA PRESSION LIMITE.

Expérience I. — Dans un tube en verre, j'ai placé 1^g,495 de $C^5H^{11}AzH^2 - HCl$, sans ajouter aucune substance inerte pour diviser le solide, puis, après avoir introduit ce tube dans la petite branche de l'appareil décrit précédemment, je l'ai scellée au chalumeau. Après le remplissage de l'appareil par l'ammoniac et l'ouverture du tube-matière sous le choc du cylindre de plomb, j'ai laissé l'appareil à la température ambiante (12°-16°) pendant 15 heures, puis j'ai plongé la petite branche dans la glace fondante. L'équilibre, à 0°, est atteint au bout de 17 heures et correspond à la tension-limite : 351^{mm}.

Si l'on abaisse le réservoir à mercure de 170^{mm}, on retrouve au bout de 20 heures le même nombre.

Il convient de noter que les températures employées pour étudier la variation de la limite n'ont jamais été inférieures à 0°.

L'expérience une fois achevée, j'ai constaté un changement notable dans l'aspect extérieur du solide. Ce solide, à surface brillante dans son état initial, est devenu mat; il a subi un accroissement de volume marqué en s'agglomérant de place en place, mais ne présente aucune gouttelette qui soit visible même à la loupe. Il ne s'est donc pas formé d'amine libre dans la réaction.

Expérience II. — Comparée à la précédente, elle offre les différences suivantes : 1° Le chlorhydrate d'isoamylamine est introduit directement dans la petite branche sans tube-matière; 2° Le sel est mélangé avec quelques billes en verre pour augmenter les surfaces de contact entre le gaz et le solide; 3° Après avoir été abandonné à la température ordinaire pendant quelques heures, le système a subi le refroidissement dans CH_3Cl .

Quant au poids du chlorhydrate mis en réaction, 18,505; il est sensiblement égal à celui de l'expérience I. Dans l'application de la méthode de Rudberg pour le remplissage par l'ammoniac, il est nécessaire d'effectuer rapidement les deux opérations successives, extraction et introduction du gaz afin d'attaquer aussi peu que possible le chlorhydrate.

Malgré les différences signalées, la pression d'équilibre à 0°, n'a varié que d'une quantité négligeable : 349^{mm} au lieu de 351^{mm}. Par conséquent, l'action préalable de CH_3Cl qui refroidit à — 23° est sans influence sur la limite.

Après cette réaction, l'aspect extérieur du solide a beaucoup changé : aucune gouttelette, accroissement de volume, agglomération très marquée avec adhérence à la paroi de la petite branche.

Expérience III. — Afin de combattre l'agglomération qui s'oppose au contact entre le gaz et le solide, le composé : $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzH}^2 - \text{HCl}$, pesant 08,803, a été mélangé au préalable avec de très petits fragments de verre bien desséchés vers 200°. Ce mélange fut alors introduit rapidement dans un tube dont la pointe supérieure fut scellée au chalumeau après avoir fait le vide.

Dès que la pointe a été brisée, je n'ai pas introduit d'ammoniac comme je l'avais fait dans l'expérience I et, en outre, j'ai entouré aussitôt la petite branche de glace

fondante. Dans ce cas, par conséquent, la quantité d'ammoniac est plus faible que dans les deux expériences précédentes. La tension limite, à 0° , atteint seulement 279^{mm} , et comme cette valeur est obtenue aussi dans la réaction inverse (p. 29) je me trouve donc bien en présence d'une nouvelle pression d'équilibre. Si cette conclusion est exacte, je dois par l'introduction d'une nouvelle quantité d'ammoniac retrouver le nombre des expériences I ou II, ou tout au moins un nombre peu différent. Effectivement, si, à l'aide d'un dispositif spécial, que je vais décrire sous le nom de *compresseur*, je fais passer dans l'appareil un volume de Az H^3 mesuré d'une façon approximative, j'observe une tension limite de 340^{mm} au lieu de 349^{mm} ; faible différence qu'on peut attribuer aux résistances passives.

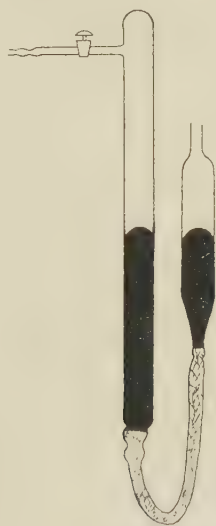


Fig. 4.

Compresseur pour l'introduction d'ammoniac. — Il est formé d'un tube de verre long de 90^{cm} gradué en centimètres cubes (fig. 4) et relié, à sa partie inférieure, par

un tube de caoutchouc épais avec un réservoir en verre plein de mercure. A sa partie supérieure, est soudé un tube de petit diamètre (5^{mm}) muni d'un robinet en verre très bien rodé et d'un tube de caoutchouc qui réunira le compresseur avec l'appareil.

Sur un même support, on fixe au moyen de pinces, le tube gradué et son réservoir.

Le remplissage d'ammoniac s'effectue suivant la méthode de Rudberg au moyen d'un tube en T communiquant d'une part avec la trompe et de l'autre avec le producteur de Az H^3 .

Pour faire passer le gaz du compresseur dans l'appareil on opère comme il suit :

Dans le tube latéral de cet appareil, on introduit un petit entonnoir à douille très effilée, de telle façon que son extrémité soit en contact avec le robinet, puis on ajoute doucement du mercure. Ce moyen permet donc d'éliminer entièrement l'air qui occupait cette partie du tube.

Ensuite, on élève le réservoir à mercure du compresseur pour rendre la pression de l'ammoniac un peu supérieure à celle de l'atmosphère.

Ouvrant alors très lentement le robinet du compresseur, on laisse échapper un peu d'ammoniac qui entraîne la colonne d'air contenue entre ce robinet et l'extrémité du tube, puis on réunit vivement le compresseur avec l'appareil.

Afin de connaître, d'une façon approchée, le volume du gaz qui a passé, on ferme avec soin les robinets, puis on mesure le volume qui reste dans le compresseur en ramenant les niveaux du mercure dans le tube gradué et dans le réservoir sur le même plan horizontal. La différence entre les volumes gazeux observés avant et après l'opération donne, en centimètres cubes, la quantité d'ammoniac.

Dans cette troisième expérience, le volume primitif

de Az H^3 était environ de 60cm^3 et la pression d'équilibre, à 0° , était de 279mm . Ayant ajouté avec le compresseur à peu près 37cm^3 de gaz, on obtient la pression 340mm pour cette température. Au contraire, si, arrivé à ce dernier point, on enlève une petite quantité de gaz, on observe de nouveau 278mm . Enfin, lorsqu'on élimine encore de l'ammoniac, on note une pression de 262mm , nombre important à retenir, puisqu'il est donné dans les mêmes conditions par la réaction inverse.

Expérience IV. — Le poids de $\text{C}^5 \text{H}^{11} \text{Az H}^2 - \text{H Cl}$, mis en réaction, est sensiblement égal à celui de l'expérience III; j'ai pris en effet : $0^g,810$ au lieu de $0^g,803$.

Pour diviser autant que possible le système, j'ai ajouté des fils capillaires obtenus en étirant au chalumeau des tubes à essais et je les ai mélangés avec le sel pulvérisé.

Afin de faciliter encore la circulation du gaz dans la masse solide, j'ai brisé en même temps les deux pointes du tube-matière en plaçant contre chacune un cylindre de plomb.

A la température de la glace fondante, j'ai mesuré une tension-limite de 277mm qui concorde d'une façon très satisfaisante avec celle de l'expérience III. Pour démontrer que cette valeur correspond réellement à un équilibre réversible, j'ai enlevé un peu d'ammoniac à deux reprises. Après la première élimination, j'ai observé, au bout de 18 heures, 278mm ; après la seconde, j'ai trouvé, au bout de 24 heures, 279mm .

Cette expérience m'a permis de vérifier, pour la seconde fois, une conclusion importante tirée de l'expérience II : à savoir que le refroidissement préalable dans $\text{CH}^3 \text{Cl}$ n'influe pas sur la limite mesurée à 0° comme le montrent les nombres suivants :

Pas de refroidissement dans $\text{CH}^3 \text{Cl}$; limite = 277mm ;

Après refroidissement dans $\text{CH}^3 \text{Cl}$; limite = 278mm .

Donc, il ne se forme pas à -23° de composés définis;

différents de ceux qui existent à 0° et qui correspondent aux pressions d'équilibre : 278^{mm} et 350^{mm} .

En résumé, les résultats de quatre expériences dont les conditions ne sont pas identiques tout en restant comparables montrent dans la réaction de $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzH}^2 - \text{HCl}$ sur AzH^3 l'existence d'une limite caractérisée par une tension définie de l'ammoniac demeuré à l'état libre.

Je vais maintenant étudier d'abord la variation des tensions limites avec la température, puis j'étudierai l'influence de la proportion d'ammoniac, sur les changements brusques que la tension éprouve à température constante.

VARIATION DE LA PRESSION LIMITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

La pression de l'ammoniac non combiné qui caractérise l'état d'équilibre croît avec la température comme le

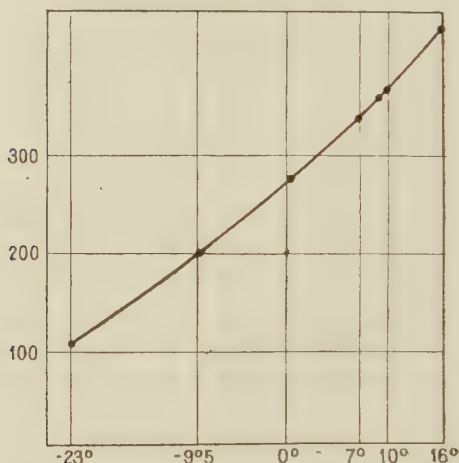


Fig. 5. — Variation de la pression avec la température.
Système : chlorhydrate d'isoamylamine + ammoniac.

montrent les nombres suivants exprimés en millimètres de mercure.

Tableau I.

Température.	Pression d'équilibre.
	mm
— 23. ⁰	105
— 9,5.....	202
0.....	280
7.....	340
9,15.....	356
10.....	370
16.....	442

La représentation graphique de ces résultats donne une courbe ascendante très tendue sur laquelle un petit segment est assimilable à une droite (*fig. 5*). Pour construire cette courbe, j'ai porté en ordonnée la pression d'équilibre et en abscisse la température.

VARIATION DE LA PRESSION LIMITE AVEC LA QUANTITÉ D'AMMONIAC.

Si, sur un même poids de $C^5H^{11}AzH^2 - HCl$, on fait réagir des quantités croissantes de AzH^3 , on obtient, à température constante, plusieurs pressions fixes distinctes.

Réciproquement, lorsqu'on élimine du gaz avec précaution, on retrouve ces différentes pressions en même nombre, et exprimées par des chiffres très voisins des précédents.

La discontinuité dans la variation des tensions gazeuses, mesurées à température constante, montre l'existence de plusieurs composés définis; car chaque pression reste fixe pour des variations très étendues de la proportion d'ammoniac ajoutée ou enlevée à la phase gazeuse.

Détermination des diverses tensions fixes. — J'ai effectué cette mesure à quatre températures que j'ai maintenues constantes jusqu'à l'obtention de l'équilibre. A chacune de ces températures, j'ai observé ainsi trois valeurs

limites trop différentes pour qu'on puisse les attribuer aux erreurs d'expériences ou aux résistances passives. D'ailleurs, pour lever toute incertitude, il suffit de se reporter aux nombres fournis par la réaction inverse. La concordance entre les valeurs limites constatées dans les deux cas démontre, ainsi que le phénomène étudié est caractérisé par la gradation de plusieurs équilibres réversibles nettement distincts.

Si l'on abaisse ou si l'on élève le réservoir à mercure, si l'on élimine ou si l'on ajoute de l'ammoniac, on peut, à température invariable, passer d'une tension fixe à une autre tension fixe.

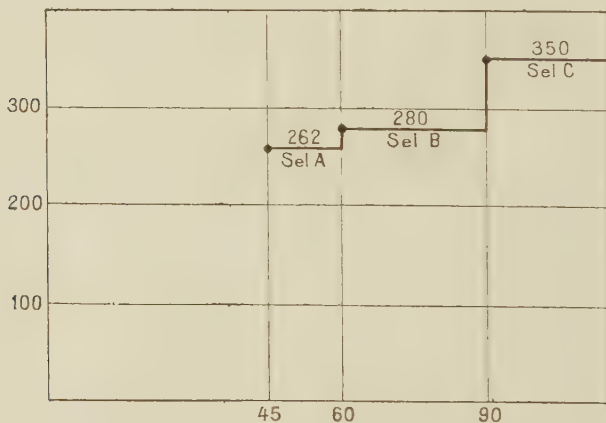


Fig. 6. — Variation de la pression avec la quantité d'ammoniac.
Système : chlorhydrate d'isoamylamine + ammoniac.

Les valeurs numériques données par l'expérience sont indiquées dans le Tableau II.

Tableau II.

Température.	Tension-limite.		
	°		
-23.....	95	105	128
- 9,5.....	180	202	241
0.....	262	280	350
16.....	384	441	528

J'ai représenté graphiquement ces résultats par une courbe en escalier dans laquelle un palier défini correspond à une tension déterminée de l'ammoniac (*fig. 6*).

Pour le tracé de ces paliers, obtenus par exemple à la température de la glace fondante, j'ai porté en ordonnée la tension-limite exprimée en millimètres de mercure et en abscisse la quantité d'ammoniac absorbée par les phases solides.

Le diagramme d'équilibre, établi d'après les résultats de la réaction directe et de la réaction inverse (*fig. 8*), présente donc trois courbes distinctes qui représentent les trois états dont nous venons de parler.

VITESSE DE RÉACTION.

Cette grandeur peut être représentée par les variations de pression du gaz ammoniac qui passe graduellement

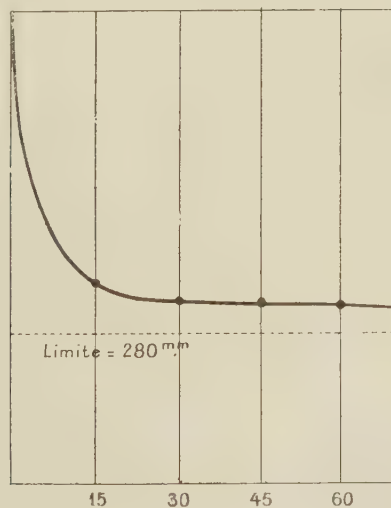


Fig. 7. — Vitesse initiale de réaction à 0° du système : chlorhydrate d'isoamylamine + ammoniac.

à l'état de AzH^+Cl . La mesure de ces variations a montré

que la vitesse initiale (observée pendant les quinze premières minutes) croît très rapidement, puis va en diminuant d'une façon très sensible à mesure que les deux termes du système initial se convertissent en chlorhydrate d'ammoniaque et en chlorhydrate basique de l'amine considérée. Les nombres obtenus pour la vitesse, mesurée à 0°, sont reproduits dans le Tableau III où les temps sont exprimés en heures et les pressions en millimètres de mercure :

Tableau III.

Temps.	Pression.
h m	mm
0.0.....	766
0.15.....	360
0.30.....	336
0.45.....	324
1.00.....	318
2.00.....	302
3.00.....	299
4.00.....	294
18.00.....	280
24.00.....	280

De l'ensemble de ces valeurs numériques, on déduit la courbe (*fig. 7*) qui a été tracée en prenant pour abscisse le temps exprimé en minutes et pour ordonnée la pression gazeuse.

La diminution très rapide de la vitesse en fonction du temps s'explique facilement dans le cas actuel. En effet, dès que le composé $C^5H^{11}AzH^2 - HCl$ est attaqué par AzH^3 , il se forme à la surface du sel une croûte continue de chlorhydrate basique de la base organique, qui gêne considérablement le contact entre la phase gazeuse et les phases solides.

En vue d'atténuer ce grave inconvénient, j'ai essayé plusieurs moyens :

1° Division du chlorhydrate neutre par une matière inerte;

2° Agitation du solide par intermittences;

3° Agitation du gaz par intermittences.

Pour diviser le système, j'ai employé soit des billes en verre de 2^{mm} de diamètre (expérience II), soit de très petits fragments de verre (expérience III), soit enfin des fils de verre capillaires desséchés avec grand soin et dont le volume était supérieur à celui du chlorhydrate neutre (expérience IV).

Il est important de remarquer que les surfaces de contact sont beaucoup plus étendues avec ces fils qu'avec les fragments et surtout avec les billes. J'ai constaté dans les trois cas que ses substances inertes étaient sans influence appréciable sur le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et qui est compris, à 0°, entre 17 et 18 heures.

Dans l'expérience I, où le chlorhydrate neutre est mis en réaction sans être divisé par du verre, l'équilibre est obtenu, à 0°, au bout de 17 heures.

L'agitation du solide était produite en frappant vivement la petite branche pendant plusieurs minutes après l'avoir retirée du thermostat. Le système étant soumis de nouveau à la même température constante, les lectures des pressions n'étaient effectuées qu'au bout de 1 heure. Je me suis assuré, à différentes reprises, que l'équilibre n'était pas troublé par cette manière d'opérer.

Les résultats qui suivent, observés à 0°, montrent que l'agitation du solide, dans ces conditions, est inefficace, car les différences constatées (1^{mm} ou 2^{mm}) sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience :

	Tension en millimètres.	
	Exp. I.	Exp. II.
Avant l'agitation du solide.....	278	351
Après l'agitation du solide.....	280	350

Pour agiter la masse gazeuse, j'ai communiqué au réservoir à mercure un mouvement alternatif de bas en haut et réciproquement. Dans ce cas encore, je n'ai constaté aucune variation appréciable.

RÉSISTANCES PASSIVES.

Si l'on admet qu'on doit rapprocher les équilibres physicochimiques des équilibres mécaniques, on peut considérer ces résistances comme des frottements chimiques. Lorsque de telles forces entrent en jeu, la réaction se ralentit d'une façon très notable et même peut cesser complètement.

Le système formé à partir de $C^3H^{11}AzH^2-HCl$ et de AzH^3 présente souvent des points d'arrêt qui sont dus à l'intervention de ces résistances et qui existent non seulement à 0^0 , mais encore vers 15^0 .

J'ai constaté ce phénomène dans deux conditions différentes :

1^o Sous l'influence d'une variation relativement grande de la température;

2^o Sous l'action d'une brusque variation de volume par le déplacement rapide du réservoir à mercure.

Toutefois le phénomène est plus fréquent lorsque le volume gazeux augmente après l'abaissement du réservoir.

Les exemples suivants ont pour objet de démontrer l'intervention et les effets des résistances passives.

Premier exemple. — Après avoir été soumis à la température d'ébullition de SO^2 , l'appareil a été placé dans la glace fondante. Au bout de 45 minutes, la position du ménisque n'a pas varié :

Temps (en min.).....	5	20	45
Pression (en mm.).....	219	219	218

Deuxième exemple. — La pression d'équilibre étant, à 0^0 , de 350^{mm} , le réservoir est abaissé très rapidement de 200^{mm} . Au bout de 90 minutes, le ménisque n'a pas varié et indique 308^{mm} .

Troisième exemple. — La pression d'équilibre étant, à 16°₂, de 442^{mm}, le réservoir est abaissé de 500^{mm}. Dans ce cas, le ménisque ne reste pas immobile, mais il ne descend que de 40^{mm} en 1 heure; la réaction présente donc un ralentissement marqué.

La destruction de ces résistances passives n'est pas réalisable ni par l'agitation du solide, ni, *a fortiori*, par celle du gaz, comme je l'ai déjà signalé. Par contre, j'ai toujours réussi à les faire disparaître en élevant la température pendant 2 ou 3 minutes vers 40° et soumettant de nouveau l'appareil à la température constante déjà employée.

Température constante = 0°.

	Temps.	Pression.
	h m	mm
Avant chauffage vers 40°.	0.05.....	219
	0.20.....	219
	0.45.....	218
Après chauffage vers 40°.	2.00.....	269
	2.30.....	266
	3.00.....	263
	15.00.....	262

Ce dernier nombre est précisément celui de la pression d'équilibre à 0°.

Réaction inverse



L'appareil est semblable à celui employé pour la réaction directe, mais le mode opératoire a dû être modifié comme je l'ai indiqué au Chapitre préliminaire.

Le chlorhydrate d'ammoniaque et l'amine primaire ont été desséchés avec beaucoup de soin. Le sel, après avoir été finement pulvérisé, a été abandonné dans le vide en présence d'acide sulfurique pendant plus d'un mois.

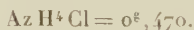
Quant à la base, après être restée en contact avec de la baryte anhydre, elle a été rectifiée très lentement dans un appareil en verre très sec.

Pour la raison exposée au Chapitre préliminaire, j'ai pris les deux composés en proportion équimoléculaire dans mes trois expériences. Au préalable, je me suis assuré que le liquide organique baigne la majeure partie du solide avec les quantités ainsi choisies et que l'isoamylamine ne se solidifie pas à -23° .

Il importe de noter que l'amine se transforme, au cours de la réaction, pour donner naissance à un nouveau système totalement solide; par conséquent dans l'évaluation des pressions gazeuses, il n'y a pas lieu de faire entrer en ligne de compte sa tension de vapeur.

EXISTENCE ET GRANDEUR DE LA PRESSION LIMITE.

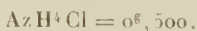
Expérience I. — Le système est composé de



L'attaque du sel par la base se produit, à 0° , dès que le contact est établi et le dégagement gazeux est rapide. L'équilibre, à cette température, est atteint au bout de 2 heures et correspond à une pression de 263^{mm} .

A -23° , cette pression s'abaisse à 104^{mm} . Ces deux nombres concordent très bien avec ceux de la réaction directe : 105^{mm} et 262^{mm} .

Expérience II. — Les quantités, mises en réaction, sont sensiblement égales aux précédentes



Pour deux positions très différentes du réservoir, la tension-limite à -23° est de 104^{mm} .

Expérience III. — La masse du système initial est environ trois fois plus grande que dans les expériences I et II. J'ai pris en effet

$$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzH}^2 = 2^{\text{e}}, 144,$$

$$\text{AzH}^1\text{Cl} = 1^{\text{e}}, 327.$$

Si l'on calcule d'après le rapport équimoléculaire, on ne devrait employer que 1^e,318 de AzH¹Cl; il y a donc un excès de 0^e,009 de ce sel neutre.

Dans la glace fondante, pour plusieurs positions du réservoir à mercure, j'ai observé la valeur limite 278^{mm} que j'ai déjà obtenue dans la réaction directe.

Après la réaction, le système est entièrement solide et tellement compact qu'il m'est impossible de le retirer du tube, ce qui démontre un accroissement notable de volume.

VARIATION DE LA PRESSION LIMITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

Les nombres obtenus entre -23° et $+16^{\circ}$ sont indiqués dans le Tableau IV où les pressions sont exprimées en millimètres de mercure.

Température.	Pression d'équilibre.
	mm
-23°	104
$-9,5^{\circ}$	202
0°	278
7°	339
16°	450

La courbe, construite d'après les valeurs numériques du Tableau IV, coïncide très sensiblement avec la courbe tracée d'après les nombres du Tableau I relatif à la réaction directe. Pour mettre en relief cette concordance, j'ai groupé les deux séries de tensions-limites dans un Tableau comparatif.

Tableau comparatif V.

Température.	Pression d'équilibre.	
	R. directe.	R. inverse.
^o	^{mm}	^{mm}
— 23.....	105	104
— 9,5.....	202	202
0.....	280	278
7.....	340	339
16.....	442	450

VARIATION DE LA PRESSION LIMITE AVEC LA QUANTITÉ D'AMMONIAC.

Détermination des diverses tensions fixes. — De même que dans la réaction directe, j'ai observé la discontinuité dans la variation des tensions gazeuses, mesurées à température constante. Toutefois le nombre des valeurs limites se trouve réduit à deux.

Température.	Tension-limite.	
	^{mm}	^{mm}
— 9,5.....	202	241
0.....	262	278
16.....	390	459

Je n'ai pas retrouvé, à 0°, le nombre 350 fourni par la réaction directe parce que j'avais éliminé, au moyen de la trompe, un trop grand volume de gaz et cette raison explique aussi l'absence d'une troisième valeur à 16°.

Par contre, j'ai pu passer de la tension 278^{mm} à la tension 262^{mm} en retirant avec précaution une très petite quantité de gaz ou en abaissant beaucoup le réservoir à mercure.

Si l'on rapproche tous les résultats obtenus dans la réaction directe et dans la réaction inverse en fonction de la température ou de la quantité d'ammoniac, on peut conclure que la représentation graphique comportera trois courbes d'équilibre bien définies. Il convient d'ajouter

cette restriction que les points de la courbe supérieure ont été donnés seulement par la réaction directe.

Le diagramme d'équilibre (*fig. 8*) a été tracé en prenant

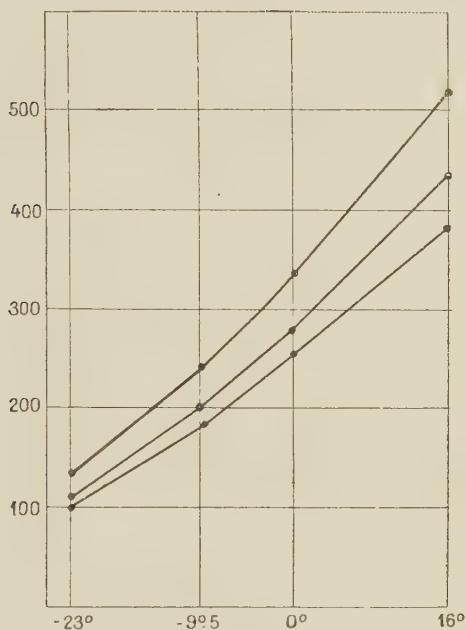


Fig. 8. — Courbes d'équilibre du système :



pour ordonnée la tension-limite exprimée en millimètres de mercure et pour abscisse la température exprimée en degrés.

VITESSE DE RÉACTION.

Observée pendant les quinze premières minutes, elle croît très rapidement, ensuite elle diminue, mais moins lentement que la vitesse de la réaction directe.

Par conséquent, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est moins long dans le cas actuel, environ 8 fois " d'après les chiffres du Tableau suivant :

Tableau VII.

Temps.	Pression.
h m	mm
0.00.....	0
0.01.....	34
0.05.....	114
0.10.....	160
0.15.....	198
0.20.....	224
0.30.....	247
0.45.....	258
1.00.....	272
2.00.....	278
3.00.....	278
20.00.....	278

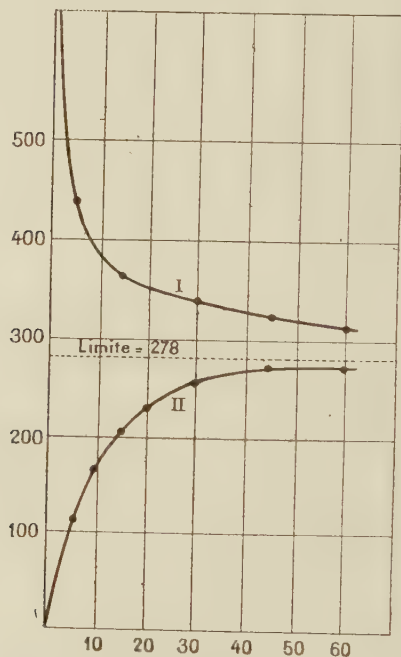


Fig. 9. — Vitesses comparatives à 0° :
de la réaction directe (courbe I) et de la réaction inverse (courbe II).

Pour mieux établir la comparaison entre la vitesse de la réaction directe et celle de la réaction inverse, il est avan-

tageux de réunir les deux courbes représentatives dans un même diagramme (*fig. 9*) où j'ai porté en ordonnée la pression exprimée en millimètres de mercure et en abscisse le temps exprimé en minutes.

Le diagramme précédent montre que la pression, mesurée au bout d'une heure, est égale à 92 pour 100 de la tension-limite pour la réaction directe et à 98 pour 100 pour la réaction inverse.

Cette réalisation de l'équilibre, beaucoup moins lente pour la réaction inverse que pour la réaction directe, est facile à expliquer. Les surfaces d'attaque, en effet, sont beaucoup plus étendues entre l'amine liquide et le chlorhydrate d'ammoniaque qu'entre le chlorhydrate d'isoamylamine et l'ammoniac qui produit une croûte continue de chlorhydrate solide à la surface du système. Dès que l'amine liquide est en contact avec $\text{Az H}^1 \text{Cl}$, celui-ci s'imprègne très vite et dans toute sa masse du liquide organique, et, par conséquent, le sel basique, issu de la réaction, constitue un mélange intime avec les autres solides.

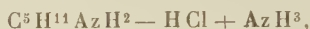
La différence observée entre les courbes des deux vitesses doit donc être attribuée à l'influence de l'homogénéité.

Les résistances passives se manifestent aussi dans la réaction inverse comme le montre l'exemple suivant, mais leur intervention est moins fréquente.

Ainsi, après avoir éliminé, à 0°, une certaine quantité d'ammoniac, j'ai constaté que la pression interne n'a augmenté que de 3^{mm} en 7 heures. Pour détruire ce point mort, il m'a suffi de réchauffer la petite branche dans la main pendant quelques minutes et l'équilibre prévu se trouve rétabli au bout de 2 heures.

THÉORIE DES RÉACTIONS D'ÉQUILIBRE.

Les expériences précédentes, effectuées soit à partir de



soit à partir de



m'ont donc démontré que non seulement la réaction est réversible, mais encore qu'elle s'accomplit suivant plusieurs degrés successifs.

Puisque j'ai observé, à température constante, trois tensions fixes, j'en conclus qu'il existe trois composés définis dont la formation ou la décomposition peuvent être interprétées de la manière suivante :

Considérons, à 0° par exemple, le système :



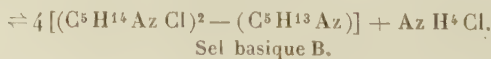
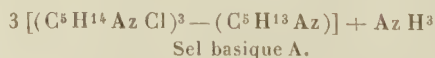
Dans un premier degré, l'ammoniac déplace l'amine primaire $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzH}^2$, qui s'unit instantanément, ou tout au moins, rapidement avec son chlorhydrate neutre demeuré intact.

De cette combinaison moléculaire résulte un premier chlorhydrate basique qui correspond à la tension-limite 262^{mm}.

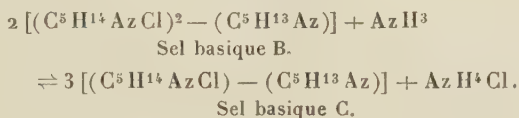
Le premier état d'équilibre est alors représenté par l'expression :



Lorsque la quantité d'ammoniac croît, j'observe une nouvelle tension-limite 280^{mm} qui correspond à un deuxième état d'équilibre :



Enfin la troisième tension-limite 350^{mm} est en relation avec un troisième état d'équilibre :



En opérant à 0° et en faisant passer des quantités croissantes d'ammoniac sur une même masse de chlorhydrate d'isoamylamine, je n'ai pas constaté de tension-limite supérieure à 350^{mm}.

Pour vérifier expérimentalement cette théorie, il est impossible d'analyser le mélange solide qui reste dans l'appareil après l'étude de l'équilibre.

Les quantités de matière sont, en effet, beaucoup trop petites pour permettre la séparation des éléments du système, éléments très semblables entre eux par leurs propriétés.

J'ai donc été obligé d'avoir recours aux deux méthodes suivantes.

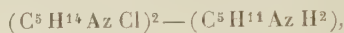
Première méthode. — Étant donné un système formé de $C^5H^{11}AzH^2$ et de AzH^4Cl , pris en proportion déterminée, et maintenu à 0°, j'ai obtenu la pression d'équilibre 280^{mm} en opérant comme je l'ai expliqué au Chapitre préliminaire. Cette tension-limite une fois atteinte, j'ai ouvert l'appareil et j'ai fait un dosage alcalimétrique en traitant par l'eau distillée le résidu entièrement solide de la réaction d'équilibre.

D'après le volume d'acide chlorhydrique décinormal ajouté en présence du tournesol, j'ai trouvé

$$C^5H^{11}AzH^2 = 0^g,703.$$

Comme j'ai employé 2^g,144 d'amine primaire, la différence 2^g,144 — 0^g,703 = 1^g,441 représenté le poids de cette amine transformée en chlorhydrate neutre. Si l'on

suppose l'existence du sel basique B :



le calcul, effectué d'après la quantité d'amine restée libre et de chlorhydrate neutre produit dans la réaction, donne la valeur suivante :

$$\text{C}^5\text{H}^{14}\text{Az H}^2 = 0^{\text{g}},715.$$

L'écart entre la valeur calculée ($0^{\text{g}},715$) et la valeur observée ($0^{\text{g}},703$) est faible, car le dosage porte sur des composés dissociables qui ont une tendance manifeste à perdre une certaine quantité de base organique.

L'existence du sel basique B correspondant à la tension-limite 280^{mm} mesurée à 0° est donc démontrée.

Deuxième méthode. — Étant donné un poids défini de $\text{C}^5\text{H}^{14}\text{AzH}^2 - \text{HCl}$ pur, placé dans un tube à essai muni d'un bouchon rodé à l'émeri et d'un robinet à vide, j'ai refroidi ce système dans la glace fondante, puis j'ai fait passer l'ammoniac, mais très lentement, afin de ne pas entraîner l'amine hors de l'appareil. L'augmentation de poids de ce tube, mesurée à différentes époques, permet de connaître la masse d'ammoniac combinée.

Le tube étant relié avec un manomètre barométrique, j'ai pu mesurer d'abord la pression d'équilibre à 0° . Puis ayant obtenu la valeur limite 280^{mm} , j'ai fermé avec soin le robinet à vide et j'ai fait les pesées du tube-laboratoire en plaçant dans l'autre plateau de la balance un tube compensateur pour annuler la poussée de l'air. L'introduction d'une nouvelle quantité d'ammoniac, à 0° , m'ayant fourni une nouvelle limite 350^{mm} , j'ai procédé aux pesées dans les mêmes conditions.

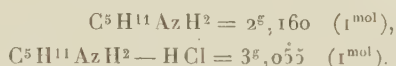
Les résultats que j'ai ainsi observés me conduisent à considérer comme très probables la composition du sel basique B correspondant à la tension 280^{mm} et la com-

position du sel basique C correspondant à la tension-limite 350^{mm}. Quant au sel basique A qui correspond à la pression minimum 262^{mm}, de nouvelles déterminations seraient nécessaires pour établir sa composition.

Après avoir établi l'existence et la constitution de ces espèces chimiques à fonction mixte, je me suis proposé de les préparer, mais j'ai rencontré dans leur isolement de réelles difficultés.

Chlorhydrates basiques d'isoamylamine. — J'ai tenté d'obtenir ces produits par l'action directe de l'amine liquide sur son chlorhydrate neutre pur et anhydre.

Dans ce but, j'ai mis en présence à la température de 0° :



Après avoir agité à différences reprises, j'ai laissé en contact pendant 24 heures à cette température.

Le produit de la réaction a été traité d'abord par l'éther anhydre pour enlever la base restée libre, ensuite par l'alcool éthéré (alcool 10 pour 100 en volume), divisé en trois portions presque égales, enfin par l'alcool absolu.

Les solutions dans l'éther ou dans l'alcool éthéré sont fort basiques au tournesol ou à la phtaléine; par contre, les solutions dans l'alcool absolu sont rigoureusement neutres.

Au préalable, j'avais vérifié que $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzH}^2 - \text{HCl}$ est insoluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool absolu, fusible à 217° sans aucune carbonisation et n'agit pas sur le tournesol sensible.

L'évaporation totale de l'éther, à la température ordinaire, ne fournit que des traces de chlorhydrate neutre, mais donne, en quantité importante, de très grands cristaux blancs sans action sur l'azotate d'argent et fusibles en tube scellé, avec sublimation, vers 80°-85°.

Ils sont constitués, comme je le démontrerai dans la seconde Partie, par un hydrate d'isoamylamine.

L'alcool absolu laisse, après évaporation complète, un sel bien cristallisé, fusible à 217° , comme le produit initial, qui soumis à l'analyse, présente la composition exacte : $C^5H^{11}AzH^2 - HCl$. Le poids du chlorhydrate neutre ainsi régénéré, comparé au poids initial, est relativement très grand. Un tel résultat fait voir que la réaction de l'amine sur son chlorhydrate est fort incomplète et aussi que les composés basiques déjà formés ont subi une dissociation très sensible sous l'influence des solvants et de leur évaporation vers 15° qui exige au moins 4 à 5 heures. Cette conclusion se trouve confirmée si l'on considère, en particulier, le traitement de la matière par l'alcool éthéré.

En effet, la solution dans l'alcool éthéré abandonne un produit d'apparence hétérogène, constitué par des cristaux blancs et un solide jaune rouille rassemblé au fond de la capsule. Les cristaux fondent sans noircir vers 210° - 212° ; leur solution aqueuse est très faiblement basique et précipite l'azotate d'argent en présence de AzO^3H . Le solide jaune rouille fond environ à 190° avec carbonisation très marquée, sa solution aqueuse est fortement basique et donne, avec AzO^3Ag , du chlorure d'argent.

Il est très important de remarquer que l'évaporation des trois portions distinctes de l'alcool éthéré conduit au même résultat, c'est-à-dire des cristaux neutres, incolores, fusibles sans aucune carbonisation à 210° - 212° et un solide jaune rouille très alcalin, fusible à 190° avec carbonisation marquée.

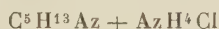
Par conséquent, l'alcool éthéré a dissous un chlorhydrate basique, qui, une fois séparé à l'état solide dans l'air sec, s'est dissocié, à la température ordinaire, en chlorhydrate neutre et en amine volatile.

Cette interprétation se trouve vérifiée, si l'on fait agir les mêmes solvants sur le produit, formé à 0°, entre le chlorhydrate d'ammoniaque et l'isoamylamine anhydre, système mis en jeu dans la réaction inverse pour l'étude de l'équilibre. En effet, j'ai pu extraire de l'alcool éthéré un solide jaune rouille, d'apparence amorphe, très basique, fusible vers 190° avec carbonisation marquée, donnant avec l'azotate d'argent un précipité de chlorure d'argent.

La concordance des résultats fournis par un même traitement appliqué à deux systèmes de composition très différente



ou bien encore

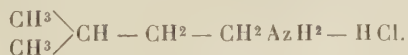


est donc démontrée.

CHAPITRE II.

ACTION COMPARATIVE DE L'AMMONIAC SUR LES DEUX SELS ISOMÈRES : CHLORHYDRATE D'AMYLAMINE NORMALE ET CHLORHYDRATE D'ISOAMYLAMINE INACTIVE.

Je me suis proposé, dans ce Chapitre, d'étudier, par comparaison, la réaction du gaz ammoniac sur les deux isomères :



Les deux appareils dont les volumes sont sensiblement égaux (environ 90^{cm}³) sont disposés l'un près de l'autre dans un même thermostat et les mesures des pressions s'effectuent sur une seule règle divisée en millimètres.

J'ai mis en réaction des quantités de sels purs presque égales et, pour accroître, autant que possible, les surfaces

de contact entre le gaz et le solide, j'ai divisé ce dernier avec des fragments de verre bien secs :

Chlorhydrate normal.....	1 ^g ,047
Chlorhydrate isomère.....	1 ^g ,041

Les volumes de gaz ammoniac introduit suivant la méthode de Rudberg sont sensiblement les mêmes pour les deux systèmes.

Dès que le tube-matière a été brisé par le choc du cylindre de plomb, les deux appareils ont été placés dans la glace fondante. J'ai remarqué alors que la réaction commence aussitôt pour le sel normal et progresse rapidement, tandis qu'elle se déclare au bout de 15 minutes seulement pour le sel isomère. Cette différence doit être attribuée à la présence de traces d'eau qui joue le rôle de catalyseur. Du reste, j'ai retrouvé dans d'autres expériences cette influence de l'eau sur l'amorçage de la réaction. Le sel normal, en effet, était resté dans le vide en présence de SO^1H^2 pendant 8 jours seulement, tandis que l'isomère, ayant été soumis aux mêmes conditions pendant plus d'un mois, était beaucoup mieux desséché.

L'expérience une fois achevée, j'ai constaté un changement notable dans l'aspect extérieur du solide pour les deux systèmes : accroissement de volume marqué, agglomération très forte en certains points, absence totale de gouttelettes à la température ordinaire.

EXISTENCE ET GRANDEUR DE LA PRESSION LIMITE.

Soient les deux tensions fixes obtenues à 0°, au bout de 20 heures :

Sel normal.....	62 ^{mm}
Sel isomère.....	262 ^{mm}

Après avoir élevé les réservoirs à mercure, j'ai observé :

Sel normal.....	63 ^{mm}
Sel isomère.....	262 ^{mm}

Ayant soumis pendant plusieurs jours les appareils à l'action successive de CH^3Cl et de SO^2 liquides, je les ai replacés ensuite dans la glace fondante et j'ai trouvé ainsi deux nombres concordants avec les précédents :

Sel normal.....	65 ^{mm}
Sel isomère.....	263 ^{mm}

Enfin, si l'on introduit ou si l'on élimine de petites quantités d'ammoniac (cette condition est, comme nous le verrons, indispensable pour ne pas atteindre une nouvelle limite), on trouve, à 0°, les valeurs :

Sel normal.....	63 ^{mm}
Sel isomère.....	266 ^{mm}

En résumé, les tensions mesurées pour les deux systèmes dont il s'agit sont des tensions-limites qui correspondent à un état d'équilibre défini.

VARIATION DE LA PRESSION LIMITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

Le Tableau VIII résume les valeurs numériques que j'ai observées entre des limites de température beaucoup plus étendues que celles employées au Chapitre I (*Voir* Tableau I), puisque j'ai opéré entre -23° (ébullition de CH^3Cl) et $+61^{\circ}$ (ébullition de CHCl^3).

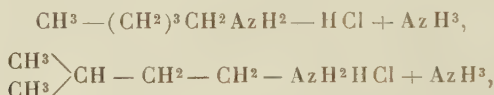
Tableau VIII.

Température.	Pression d'équilibre.	
	Sel normal.	Sel isomère.
°	mm	mm
-23	19	95
$-9,5$	37	180
0.....	62	262
12.....	»	350
21,2.....	218	395
30,4.....	410	559
40,2.....	540	595
43,0.....	»	612
50.....	685	678
61.....	»	802

Le nombre 350 à 12° présente une grande exactitude à cause de la durée, l'appareil étant resté à la température ordinaire pendant 120 jours.

La comparaison du Tableau VIII avec le Tableau II du Chapitre précédent montre donc une concordance très satisfaisante pour les pressions d'équilibre du sel isomère relevées dans la première colonne du Tableau II entre -23° et +12°.

L'influence de la température sur les solides des deux systèmes :



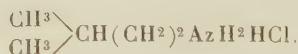
se traduit par une différence importante qui apparaît vers 50°.

Au-dessous de ce point, les solides de chaque système sont tout à fait semblables par leur aspect extérieur. Au-dessus de ce point, pour le chlorhydrate d'amylamine normale, on voit nettement des gouttelettes de l'amine primaire se condenser au-dessus de la matière, puis disparaître, par refroidissement, pour se combiner de nouveau. Dans ces conditions, je n'ai rien constaté d'analogue pour le chlorhydrate d'isoamylamine.

Par conséquent les chlorhydrates basiques dérivés de l'amylamine normale sont plus facilement dissociables que les composés dérivés de l'isoamylamine. Les tensions-limites observées avec l'amine normale étant beaucoup plus faibles que celles constatées avec son isomère, il en résulte qu'elles correspondent à des sels beaucoup moins basiques pour



que pour



VARIATION DE LA PRESSION LIMITE AVEC LA QUANTITÉ D'AMMONIAC.

Détermination des diverses tensions fixes. — Si, au moyen du compresseur, on introduit dans les deux appareils un volume de gaz compris entre 20cm^3 et 30cm^3 , on observe une seconde valeur limite aussi bien pour le chlorhydrate normal que pour son isomère. Au contraire, si on élimine un peu de gaz, on retrouve les nombres inférieurs.

Pour déterminer les diverses tensions fixes, j'ai opéré à trois températures très distinctes, mais situées au-dessus de zéro, afin de bien montrer que la gradation des équilibres, déjà constaté à -23° et à $-9^\circ,5$ dans le Chapitre I, existe encore à des températures plus élevées.

Je me suis assuré, d'ailleurs, que je retrouve dans cette expérience comparative les points déjà observés avec l'isomère à -23° et à $-9^\circ,5$ (voir Chap. I).

Tableau IX.

Température.	Tension-limite.	
	Sel normal.	Sel isomère.
-23°	19	95
$-9,5^\circ$	37	180
0	62	262
.....	92	280
.....	218	395
$21,2^\circ$	238	475
.....	685	678
50°	741	726

De l'examen de ces chiffres, il ressort que les pressions d'équilibre du chlorhydrate normal sont notablement inférieures à celles du chlorhydrate isomère jusqu'à 23° environ. Au-dessus de cette température, les premières se rapprochent des secondes avec rapidité

et leur deviennent sensiblement égales à 50° . On remarque, en outre, que, pour chaque chlorhydrate, il existe, dans les conditions données, deux tensions-limites qui correspondent à deux sels basiques définis.

Pour représenter graphiquement ces résultats numériques, j'ai porté en ordonnée la tension-limite exprimée en millimètres de mercure et en abscisse la température (*fig. 10*).

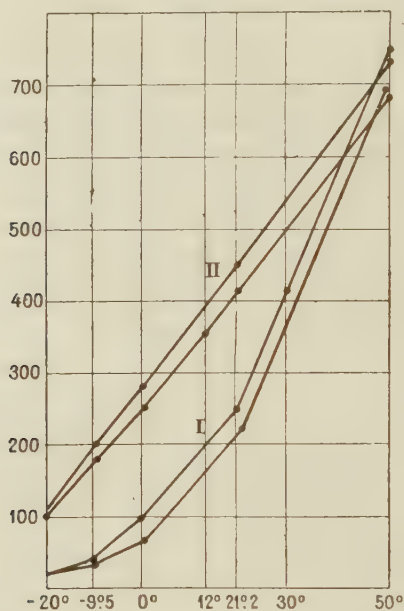


Fig. 10. — Courbes d'équilibre des systèmes :
I, chlorhydrate d'amylamine normale + ammoniac;
II, chlorhydrate d'isoamylamine inactive + ammoniac.

Ce diagramme montre que l'allure des courbes relatives au système I diffère beaucoup de celle des courbes qui représentent le système II. Dans le système I, les deux courbes montent rapidement entre $21^{\circ},2$ et 50° ; dans le système II, les deux courbes restent très tendues en tous

leurs points, de telle sorte que chacun de leurs petits segments est assimilable à une droite.

L'étude du second Chapitre m'a donc permis d'étendre à des températures plus élevées la conclusion, avancée au Chapitre précédent, touchant la variation de la pression limite en fonction de la température.

Puisque les tensions-limites, relatives au chlorhydrate normal, sont inférieures à celles qui se rapportent à son isomère, j'en conclus que les composés intermédiaires de l'amylamine normale sont moins basiques que les espèces correspondantes dérivées de l'isoamylamine.

Après avoir soumis à diverses températures (depuis -23° jusqu'à 61°) le système formé primitivement de



j'ai laissé l'appareil revenir lentement à la température ambiante, puis j'ai mesuré la pression au bout de 24 heures. A 10° , cette pression est égale à 377^{mm} , valeur très voisine de 370^{mm} , observée à la même température dans l'une des expériences du Chapitre I. Il m'a été impossible de faire cette même mesure pour l'autre système (chlorhydrate d'amylamine normale) parce que l'appareil s'est brisé au niveau de la courbure. Cette raison m'a empêché également d'évaluer les pressions dans le méthylal gazeux 43° ou dans la vapeur de chloroforme 61° .

Les deux systèmes, étudiés par comparaison, sont donc monovariants et présentent une suite de stades intermédiaires dus à l'existence de composés à fonction mixte; par conséquent, les états d'équilibre peuvent être représentés graphiquement par une suite de paliers.

VITESSE DE RÉACTION.

Voici les nombres que j'ai obtenus pour les deux systèmes considérés à la température de la glace fondante :

Tableau X.

Temps.	Pression.	
	Sel normal.	Sel isomère.
h m	mm	mm
0.00.....	751	751
0.15.....	112	359
0.30.....	97	336
0.45.....	88	316
1.00.....	84	303
1.30.....	79	294
2.00.....	74	286
2.30.....	72	279
3.00.....	71	273
5.00.....	68	268
19.00.....	62	262
24.00.....	62	262

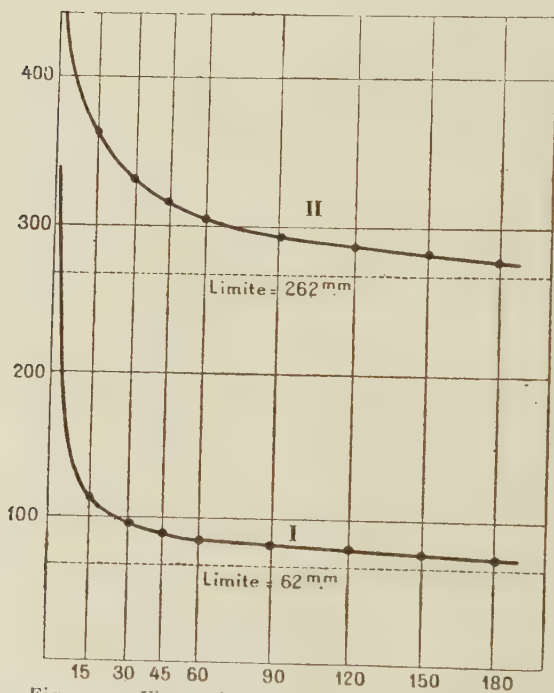


Fig. 11. — Vitesse de réaction à 0° des systèmes :
 I, chlorhydrate d'amylamine normale + AzH^3 ;
 II, chlorhydrate d'isoamylamine + AzH^3 .

Les valeurs numériques du Tableau précédent m'ont permis de construire les deux courbes de vitesse à 0°, en prenant pour abscisse le temps exprimé en minutes et pour ordonnée les pressions correspondantes de l'ammoniac deumeuré à l'état libre (*fig. 11*).

L'examen de ces courbes montre que la vitesse initiale, mesurée au bout de 60 minutes, est plus grande pour le chlorhydrate normal que pour l'isomère. Au contraire, après cette période la réaction progresse plus lentement pour le chlorhydrate normal. L'état de division des systèmes ne saurait expliquer cette différence puisque j'ai employé les mêmes masses de sels (1^g,047 et 1^g,041) et des quantités de matière inerte pour ainsi dire égales.

Par conséquent, la constitution moléculaire des amines primaires influe non seulement sur la grandeur de la limite mais encore sur la vitesse de réaction.

Le Tableau XI fait connaître la vitesse de réaction des deux systèmes mesurée à 21°, en utilisant le thermostat à grande masse d'eau, après avoir retiré l'appareil de la glace fondante.

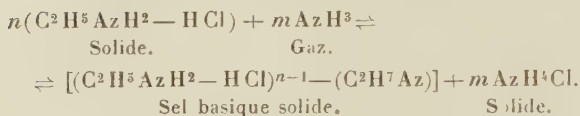
Tableau XI.

Temps.	Pression.	
	Sel normal.	Sel isomère.
h m	mm	mm
0,15.....	183	340
0,30.....	195	359
1,00.....	200	370
1,30.....	202	375
2,00.....	204	379
2,30.....	205	380
3,00.....	206	381
19,00.....	218	395
24,00.....	218	395

CHAPITRE III.

CHLORHYDRATE D'ÉTHYLAMINE.

Équilibre chimique du système



Ce système est monovariant, car il présente trois constituants indépendants et quatre phases. Parmi ces dernières, je retrouve, outre la phase gazeuse, trois phases solides tout à fait analogues à celles déjà observées au Chapitre I avec le chlorhydrate d'isoamylamine.

- 1° Le chlorhydrate d'ammoniaque;
- 2° Un chlorhydrate basique d'éthylamine;
- 3° Le chlorhydrate neutre de cette amine demeuré intact.

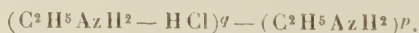
Pour la raison que j'ai déjà exposée en considérant le système



le nombre des phases solides ne change pas au cours des expériences que je vais décrire.

Existence de plusieurs tensions fixes à température constante. — A température constante, le système monovariant formé soit à partir de chlorhydrate d'éthylamine et de gaz ammoniac, soit à partir de chlorhydrate d'ammoniaque et d'éthylamine, présente plusieurs tensions fixes qui correspondent à un même nombre de chlorhydrates basiques définis d'éthylamine.

Ces composés à fonction mixte répondent à la formule générale



Il importe de remarquer qu'en vue de diminuer autant que possible les erreurs dans la mesure des tensions ou des températures, j'ai disposé dans un même thermostat les deux appareils où s'effectuent la réaction directe ou la réaction inverse. De plus, les pressions ont été mesurées avec la même approximation sur une seule règle divisée en millimètres

Réaction directe



EXISTENCE ET GRANDEUR DE LA PRESSION LIMITE.

Dans un tube en verre mince, j'ai introduit $\text{r}^{\text{g}},_{122}$ de $\text{C}^2\text{H}^5\text{AzH}^2 - \text{HCl}$ pur et anhydre mélangé avec de petits fragments de verre et, après avoir fait le vide, j'ai scellé au chalumeau.

Ce tube, ayant été glissé dans la petite branche de l'appareil et le remplissage par l'ammoniac étant terminé, j'ai imprimé une vive secousse afin de produire le choc du cylindre de plomb.

La pointe une fois brisée, j'ai constaté, à la température ordinaire, une absorption immédiate et très rapide, accompagnée d'une agglomération très nette des phases solides. J'ai soumis aussitôt la petite branche à l'action de la glace fondante. Les quantités mises en réaction représentent environ 5^{mol} de $\text{C}^2\text{H}^5\text{AzH}^2\text{HCl}$ pour r^{mol} de AzH^3 .

A 0° , le ménisque atteint un niveau invariable au bout de 4 heures. La pression ainsi mesurée, 3_{12}^{mm} , représente bien une limite entre deux réactions inverses.

En effet, si l'on élève le réservoir à mercure de 100^{mm} , on observe pour la pression de l'ammoniac 3_{13}^{mm} . Au contraire, si l'on abaisse ce réservoir de 200^{mm} , on retrouve 3_{12}^{mm} . En outre, après avoir éliminé une petite quantité d'ammoniac, on obtient, après 18 heures, une

valeur limite sensiblement égale aux précédentes, comme le montrent les nombres suivants :

Temps.	Pression à 0°.
n m	mm
0.01.....	252
0.15.....	302
0.30.....	305
2.00.....	307
6.00.....	309
18.00.....	310
24.00.....	310

L'aspect extérieur du solide s'est beaucoup modifié après la réaction : la surface des cristaux, primitivement brillante est devenue mate, le volume a augmenté d'une façon sensible et l'agglomération se produit comme pour les chlorhydrates d'amylamines.

VARIATION DE LA PRESSION LIMITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

Les nombres relevés dans le Tableau XII font voir que la pression d'équilibre croît très lentement avec la température :

Tableau XII.

Température.	Pression d'équilibre.
°	mm
— 23.....	80
0.....	312
15.....	481
16, 4.....	500
17, 2.....	506
18, 4.....	528
23, 2.....	577

A cette dernière température, aucune gouttelette ne se condense dans les parties froides de l'appareil; il n'y a donc pas d'éthylamine à l'état libre puisque cette base bout à $+19^{\circ}$. Pour représenter graphiquement les résultats qui précèdent, j'ai porté en ordonnée la

pression exprimée en millimètres de mercure et en abscisse la température exprimée en degrés (*fig. 12*).

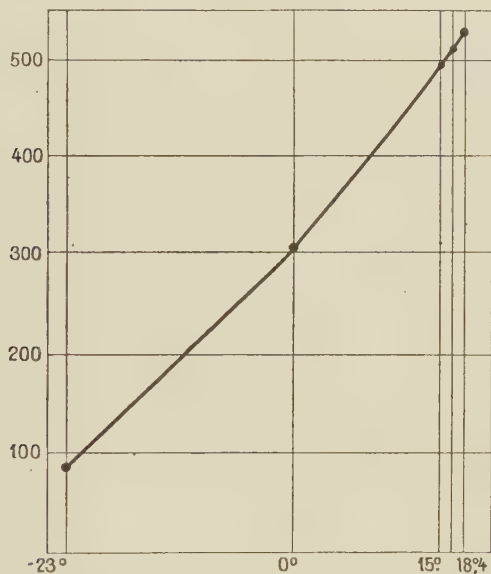


Fig. 12. — Variation de la pression limite avec la température.
Système : chlorhydrate d'éthylamine + ammoniac.

La courbe ainsi tracée est très tendue et les points d'équilibre constituent sensiblement une ligne droite. Par son allure générale entre -23° et $+23^{\circ},2$, elle doit être rapprochée de la courbe obtenue avec le chlorhydrate d'isoamylamine inactive.

VARIATION DE LA PRESSION LIMITE AVEC LA QUANTITÉ D'AMMONIAC.

Détermination des diverses tensions fixes. — Pour cette mesure, j'ai opéré à 0° et j'ai fait passer sur $\text{R}^{\text{g}},122$ de $\text{C}^2\text{H}_5\text{AzH}^2 - \text{HCl}$ des quantités croissantes d'ammoniac introduites au moyen du compresseur.

L'observation des pressions m'a fourni ainsi quatre valeurs limites qui sont des tensions fixes, car, comme je l'indiquerai plus loin, la réaction inverse donne dans les

mêmes conditions quatre valeurs limites, qui, à l'exception d'une seule, concordent avec celles de la réaction directe.

Considérons un premier état d'équilibre du système, défini à 0° par la pression 312^{mm} . J'ai fait passer d'abord, 32^{cm^3} d'ammoniac environ et j'ai obtenu, au bout de 18 heures, une tension fixe de 328^{mm} . L'addition d'une seconde quantité de gaz (environ 30^{cm^3}) ne modifie pas l'équilibre, car j'observe ainsi 331^{mm} , nombre très voisin du précédent. Enfin, ayant introduit une troisième quantité d'ammoniac (environ 70^{cm^3}), j'ai obtenu une nouvelle limite : 681^{mm} .

A partir de ce moment, j'ai éliminé graduellement le gaz au moyen de la trompe. Une première élimination m'a donné : 409^{mm} , nombre différent de 423^{mm} , observé dans la réaction inverse. J'ai attribué cette divergence à l'intervention des résistances passives, car la durée de l'expérience inverse (18 heures) surpasse de beaucoup le temps nécessaire à l'équilibre (trois quarts d'heure environ).

Ensuite, en diminuant toujours peu à peu la masse d'ammoniac, j'ai retrouvé les tensions-limites déjà observées, d'abord 328^{mm} , puis 312^{mm} . Cette vérification est fort importante puisqu'elle démontre nettement le caractère réversible de la réaction considérée.

Le Tableau XIII permet de rapprocher les diverses tensions fixes observées par comparaison entre la réaction directe et la réaction inverse effectuées à 0° :

Tableau XIII.

Réaction directe.....	312	328	409	681
Réaction inverse.....	316	327	423	679

Pour représenter graphiquement, l'existence de ces quatre tensions fixes à 0° , on peut, de même que pour le chlorhydrate d'isoamylamine, tracer une courbe en escalier.

Elle présente alors quatre paliers distincts qui corres-

pondent à quatre chlorhydrates basiques définis où la proportion d'amine est d'autant plus grande que la quantité d'ammoniac est plus élevée.

Les valeurs numériques du Tableau XII se traduisent par une première courbe d'équilibre définie à 0° par la pression 312^{mm}. A la tension fixe 328^{mm} du Tableau XIII correspond une deuxième courbe d'équilibre, dans laquelle les variations de la limite avec la température sont les suivantes :

Tableau XIV.

Température.	Pression d'équilibre.
^o	^{mm}
-23.....	86
0.....	328
9,65.....	457
16,4.....	554
18,4.....	587

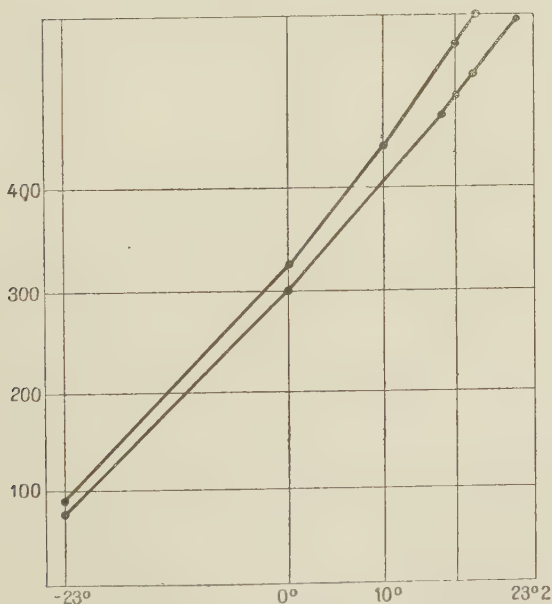


Fig. 13. — Courbes d'équilibre du système :



Le diagramme ci-dessus, établi d'après les Tableaux XII et XIV, ne présente que deux courbes d'équilibre, car je n'ai pas mesuré, au-dessus de 0° , les valeurs des pressions pour les courbes qui passent, à 0° , par les points 409 et 681 (*fig. 13*).

Ces courbes montrent l'étroite analogie dans la marche de la réaction entre les deux systèmes : chlorhydrate d'isoamylamine inactive et ammoniac d'une part, chlorhydrate d'éthylamine et ammoniac d'autre part. En outre, les pressions d'équilibre sont, à une température donnée, du même ordre de grandeur pour ces deux systèmes et restent toujours inférieures à 1^{atm} .

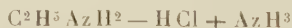
VITESSE DE RÉACTION.

Les nombres observés à la température de la glace onduante sont reproduits dans le Tableau suivant :

Tableau XV.

Temps.	Pression.
h m	mm
0.00.....	759
0.15.....	341
0.30.....	326
0.45.....	319
1.00.....	316
1.30.....	314
2.00.....	314
4.00.....	312
8.00.....	312

Ce Tableau montre que l'équilibre est atteint au bout de 4 heures; par conséquent la vitesse de réaction du système



est environ cinq fois supérieure à celle du système



La courbe qui représente la vitesse d'après le Tableau XV est tout à fait comparable à la courbe reproduite dans les Chapitres I et II.

Les valeurs numériques qui précèdent me permettent ainsi de conclure que la vitesse de réaction augmente lorsque la grandeur moléculaire de l'amine combinée à l'état de chlorhydrate neutre vient à diminuer.

J'ai retrouvé une relation semblable entre la grandeur moléculaire et la vitesse de réaction en étudiant l'action du chlorhydrate de monométhylamine $\text{CH}^3\text{AzH}^2\text{—HCl}$ sur le gaz ammoniac. L'équilibre de ce système est déjà obtenu au bout d'une heure et est caractérisé à 0° par la pression définie : 454^{mm} .

Réaction inverse



J'ai fait réagir les deux composés suivant le rapport équimoléculaire :

$$\text{C}^2\text{H}^5\text{AzH}^2 = 2^{\text{g}}, 397,$$

$$\text{AzH}^4\text{Cl} = 2^{\text{g}}, 865.$$

Avec les quantités précédentes, le liquide baigne presque entièrement le solide et les surfaces d'attaque sont, par suite, très étendues. Comme l'éthylamine est un liquide très volatil ($\text{Eb.} = 19^\circ$), il est essentiel, avant d'établir le contact entre l'amine et le sel ammoniacal, de refroidir la petite branche dans CH^3Cl . Dès que le contact a été déterminé et que la pointe du tube-matière a été brisée, j'ai soumis le système à la température de la glace fondante.

VARIATION DE LA PRESSION LIMITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

Aucune gouttelette ne s'étant condensée après avoir chauffé à $23^\circ,2$, la réaction inverse donne donc, à ce point de vue, le même résultat que la réaction directe.

Il n'y a pas d'éthylamine à l'état libre et la combinaison entre cette base et son chlorhydrate neutre est complète.

Tableau XVI.

Température.	Pression d'équilibre.
0°.....	316 ^{mm}
15°.....	568
16,4°.....	582
17,2°.....	588
23,2°.....	682

Les nombres précédents font voir que les pressions d'équilibre, sensiblement égales à 0°, pour les deux réactions opposées ne concordent plus entre 15° et 23°,2; les valeurs fournies par la réaction inverse surpassent de 90^{mm}, en moyenne, celles obtenues dans la réaction directe.

Pour expliquer cette différence, j'ai fait l'hypothèse qu'un chlorhydrate basique formé dans la réaction inverse et stable à 0° est décomposé à partir de 15° pour donner naissance à un nouveau sel plus basique, qui correspond, par conséquent, à une tension-limite plus élevée.

VARIATION DE LA PRESSION LIMITE AVEC LA QUANTITÉ D'AMMONIAC.

Détermination des diverses tensions fixes. — De même que dans la réaction directe, j'ai observé la variation par sauts brusques de la pression gazeuse, mesurée à température constante, sous l'influence de quantités variables d'ammoniac. Pour le démontrer, soit un premier état d'équilibre du système :



défini à 0° par la pression 316^{mm}. L'introduction de 30^{cm}³ de gaz, à cette température, donne au bout de 24 heures une autre valeur-limite : 327^{mm}. Ce nombre représente bien une nouvelle tension fixe correspondant à un état d'équilibre réversible, car, si j'ajoute encore 40^{cm}³ de gaz,

j'observe, au bout de 28 heures, 327^{mm}. Cette concordance démontre donc que l'état d'équilibre a subsisté. Il n'en est plus de même pour une nouvelle quantité d'ammoniac de 71^{cm³}. Dans ces conditions, un nouvel état d'équilibre apparaît, défini par la tension fixe : 679^{mm}.

Inversement, l'élimination graduelle de l'ammoniac, à partir de ce dernier point, m'a fourni d'abord la tension fixe 423^{mm}, ensuite 330^{mm} et enfin 315^{mm}, nombre identique à celui de l'état initial.

En résumé, j'ai trouvé quatre tensions fixes, sensiblement égales à celles de la réaction directe comme je l'ai déjà montré dans ce Tableau XIII. Ces résultats numériques très satisfaisants confirment nettement la réversibilité de la réaction considérée.

VITESSE DE RÉACTION.

Cette vitesse est environ six fois plus grande pour la réaction inverse que pour la réaction directe, puisque l'équilibre est toujours obtenu, à 0°, au bout de 45 minutes.

Mais lorsque la réaction a marché pendant quelques jours en donnant des sels basiques, j'ai remarqué qu'après avoir ajouté les deux quantités d'ammoniac successives indiquées plus haut (30^{cm³} et 40^{cm³}), la vitesse de réaction décroît d'une façon très sensible et l'équilibre, comme le démontre le Tableau XVII, n'est rétabli qu'au bout de 6 heures.

Tableau XVII.

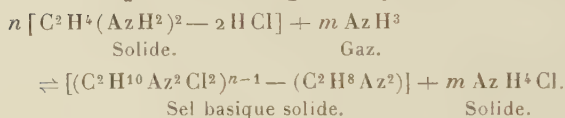
Temps.	Pression à 0°.
h m	mm
0.15.....	384
0.30.....	369
0.45.....	357
1.00.....	351
1.15.....	347
1.30.....	345
2.00.....	343
6.00.....	326
8.00.....	326

Il est donc important de ne pas confondre la vitesse de réaction à partir du système primitif : amine libre et chlorhydrate d'ammoniaque, avec la vitesse à partir d'un système dérivé du premier et contenant un chlorhydrate basique, formé depuis quelque temps, mélangé avec AzH^1Cl et $\text{C}^2\text{H}^5\text{AzH}^2 - \text{HCl}$ demeuré intact. Dans ce dernier cas, la vitesse est toujours beaucoup plus faible.

CHAPITRE IV.

CHLORHYDRATE D'ÉTHYLÈNE-DIAMINE.

Équilibre chimique du système.



La variance de ce système est égale à l'unité comme celle des systèmes déjà étudiés. Il se compose, en effet, de trois constituants indépendants, et de quatre phases.

La phase gazeuse (l'ammoniac) est en présence de trois phases solides :

- 1° Le chlorhydrate d'ammoniaque;
- 2° Le chlorhydrate basique de l'amine primaire;
- 3° Le chlorhydrate neutre de cette amine reste intact.

Existence de plusieurs tensions fixes à température constante. — A température constante, le système monovariant formé soit à partir de chlorhydrate d'éthylène-diamine et d'ammoniac, soit à partir du chlorhydrate d'ammoniaque et d'éthylène-diamine, présente plusieurs tensions fixes qui correspondent à un même nombre de chlorhydrates basiques définis d'éthylène-diamine. Ces composés à fonction mixte répondent à la formule générale :



Pour éviter, autant que possible, les erreurs d'expérience j'ai disposé les deux appareils dans un même thermostat et j'ai mesuré les pressions sur la même règle divisée en millimètres.

Réaction directe



EXISTENCE ET GRANDEUR DE LA PRESSION LIMITE.

Le chlorhydrate pur, mis en expérience, pèse 0^g,950, et cette quantité représente environ 4^{mol} de sel pour 1^{mol} d'ammoniac. L'attaque de $\text{C}^2\text{H}^1(\text{Az H}^2)^2 - 2 \text{HCl}$, placé dans un tube en verre sans matière inerte pour diviser le solide, se fait immédiatement à la température ordinaire et se poursuit avec rapidité.

A 0°, le ménisque de mercure étant resté immobile depuis plusieurs heures, j'ai mesuré une pression de 123^{mm}.

Après avoir élevé le réservoir à mercure de 200^{mm} environ, j'ai trouvé comme tension limite 122^{mm}. De même après avoir abaissé ce vase, j'ai obtenu une pression sensiblement égale à la précédente, soit 119^{mm} à 0°.

D'autre part, si l'on élimine une petite quantité de gaz, on retrouve au bout de quelques heures 122^{mm}.

Ces résultats, confirmés par l'étude de la réaction inverse, qui donne 123^{mm}, démontrent l'existence d'une tension-limite correspondant à un équilibre réversible.

Une seconde expérience, faite à partir de 0^g,980 de $\text{C}^2\text{H}^1(\text{Az H}^2)^2 - 2 \text{HCl}$, m'a permis de vérifier encore cette conclusion.

L'aspect extérieur du solide après la réaction présente le changement déjà indiqué pour les chlorhydrates d'amylamines normale ou inactive et le chlorhydrate d'éthylamine : absence totale de gouttelettes, accroissement de volume très marqué pour les phases solides.

VARIATION DE LA PRESSION LIMITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

Les nombres du Tableau XVIII font voir que cette variation croît lentement entre -23° et 0° , mais rapidement au-dessus de 0° .

Tableau XVIII.

Température.	Pression d'équilibre.
-23°	84 ^{mm}
$-9,5$	100
0	159
$11,8$	327
$12,4$	336
$16,8$	430

Le nombre 336 possède un grand degré d'exactitude, car il a été observé au bout de 16 jours.

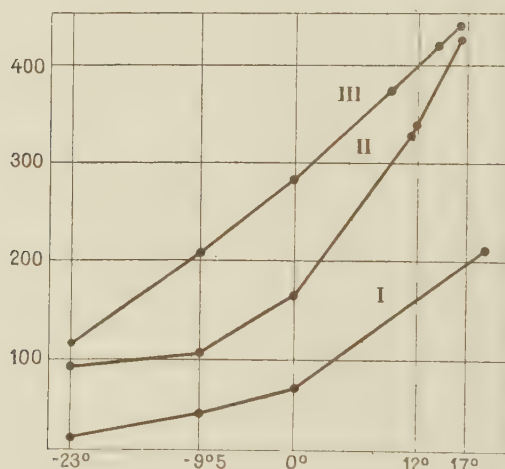


Fig. 14. — Variation de la pression limite avec la température.

Courbes comparatives des systèmes :

- I, chlorhydrate d'amylamine normale + ammoniac;
- II, chlorhydrate d'éthylène-diamine + ammoniac;
- III, chlorhydrate d'isoamylamine inactive + ammoniac.

La courbe d'équilibre (*fig. 14*) fait ressortir la différence dans la marche de la réaction entre le chlorhydrate d'éthylène-diamine et les chlorhydrates d'amylamines.

VARIATION DE LA PRESSION LIMITE AVEC LA QUANTITÉ D'AMMONIAC.

Détermination des diverses tensions fixes. — J'ai fait réagir des quantités variables d'ammoniac en opérant à température constante et j'ai ainsi obtenu, le plus souvent, trois valeurs-limites qui sont des tensions fixes, car elles sont fournies dans les mêmes conditions par la réaction inverse.

Tableau XIX.

Température.	Tension-limite.		
	mm	mm	mm
— 23..... ^o	80	84	87
— 9,5.....	90	100	117
0.....	122	159	182
17.....	»	430	440

Si l'on élimine ou si l'on ajoute de l'ammoniac, on peut, à température constante, passer d'une tension fixe à une autre tension fixe.

La représentation graphique des valeurs limites ainsi mesurées à température définie comporte, de même que pour les chlorhydrates étudiés aux Chapitres précédents, une courbe en escalier présentant plusieurs paliers. Ceux-ci correspondent à trois chlorhydrates basiques définis où la proportion d'amine est d'autant plus grande que la quantité d'ammoniac est plus élevée.

Le diagramme d'équilibre qui exprime la variation de la limite en fonction de la quantité d'ammoniac et de la température se compose donc de trois courbes distinctes reproduites plus loin à propos de la réaction inverse entre l'éthylène-diamine et le chlorhydrate d'ammoniaque (*fig. 15*).

VITESSE DE RÉACTION. — RÉISTANCES PASSIVES.

A la température de 0° , le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est compris entre 5 heures et 6 heures; à la température de $16^{\circ},5$ il se trouve réduit à 3 heures environ.

Les résistances passives se manifestent soit par variation de température, soit par variation brusque de volume comme le montrent les deux exemples suivants :

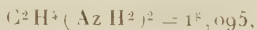
1^o L'appareil ayant été retiré du liquide sulfureux est placé dans la glace fondante. J'ai constaté alors que le ménisque de mercure ne s'était déplacé que de 4^{mm} en 19 heures.

2^o A 0° , la tension-limite étant de 124^{mm} , le réservoir à mercure a été abaissé très rapidement de 200^{mm} . Au bout de 3 heures et au bout de 15 heures, j'ai observé la même pression 86^{mm} . Mais il suffit de plonger la petite branche dans l'eau tiède (40° - 45°) pendant quelques minutes pour retrouver à 0° la pression d'équilibre : 123^{mm} .

Réaction inverse



Les deux composés sont mis en réaction dans le rapport de 1^{mol} d'amine pour 2^{mol} de AzH^4Cl



Comme l'éthylène diamine fond à $+9^{\circ},5$, j'ai ajouté à cette base 1 goutte d'alcool absolu pour empêcher sa solidification à 0° . Ce changement d'état physique, en effet, diminuerait beaucoup les surfaces d'attaque (puisque deux solides se trouveraient en présence) et, par suite, ferait décroître d'une façon considérable la vitesse de réaction.

VARIATION DE LA PRESSION LIMITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

Le Tableau XX est dressé sous la forme comparative afin de rapprocher les valeurs déjà indiquées pour la réaction directe.

Tableau comparatif XX.

Température.	Pression d'équilibre.	
	Réaction directe.	Réaction inverse.
	mm	mm
— 23,0.....	84	78
— 9,5.....	100	100
0.....	159	160
11,8.....	327	327
12,4.....	336	336
16,8.....	430	432

Le nombre 336, mesuré à 12° 4, présente une grande précision, car il a été observé au bout de 16 jours pendant lesquels l'appareil a subi les faibles variations de la température ambiante (8°-14°).

La comparaison des valeurs numériques du Tableau XX fait ressortir une concordance très satisfaisante et me permet d'affirmer que la courbe, construite d'après ce Tableau, est bien une courbe d'équilibre (*fig. 14*).

VARIATION DE LA PRESSION LIMITE AVEC LA QUANTITÉ D'AMMONIAC.

Détermination des diverses tensions fixes. — Ces grandeurs ont été mesurées à trois températures distinctes, mais je n'ai pu les observer à — 23° comme je l'avais fait pour la réaction directe, à cause d'un accident.

Tableau XXI.

Température.	Tension-limite.		
	mm	mm	mm
— 9,5.....	88	100	116
0.....	123	160	176
17.....	»	432	441

Pour représenter graphiquement les résultats acquis dans la réaction directe comme dans la réaction inverse, j'ai porté en ordonnée les pressions d'équilibre exprimées en millimètres de mercure et en abscisse les températures (fig. 15).

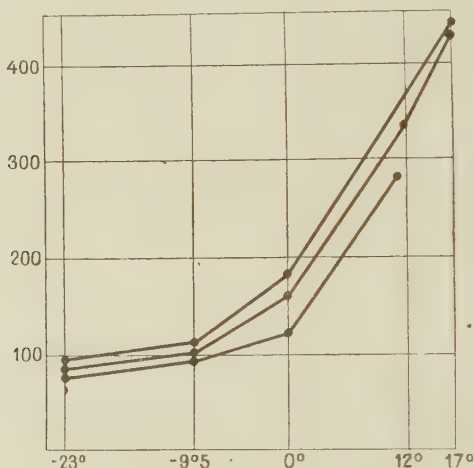


Fig. 15. — Courbes d'équilibre du système :



Ce diagramme présente donc trois courbes distinctes qui correspondent à trois chlorhydrates basiques. Il montre qu'au-dessus de 13°, la courbe du milieu se rapproche de la courbe supérieure et tend à se confondre avec elle. L'élévation de température a donc pour effet de transformer un sel défini, dont les états sont représentés par cette courbe, en un autre chlorhydrate plus stable et plus basique que le précédent, puisque la pression d'équilibre est plus grande.

A ce point de vue, il existe une analogie marquée entre le chlorhydrate d'éthylène-diamine et le chlorhydrate d'aniline normale. Les sels basiques dérivés de ce dernier composé présentent, en effet, une pression d'équilibre qui croît rapidement au-dessus de 21°.

Vitesse de réaction. — J'ai constaté qu'à la température de la glace fondante, l'équilibre est atteint au bout de 2 heures. La vitesse de la réaction inverse est donc supérieure à celle de la réaction directe : et, par conséquent, le résultat est le même pour les monoamines primaires et pour la diamine étudiée. Toutefois la différence des deux vitesses est moins grande pour



ce qui s'explique par la grande viscosité de cette base qui se mélange moins vite et moins intimement avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

THÉORIE DES RÉACTIONS D'ÉQUILIBRE.

L'étude de la réaction directe et de la réaction inverse ayant démontré le caractère nettement graduel des équilibres observés, il existe donc, à ce point de vue, une étroite analogie entre le chlorhydrate d'éthylène-diamine et le chlorhydrate d'isoamylamine.

Pour l'un ou pour l'autre de ces composés, le nombre des tensions fixes mesurées à 0° est égal à trois et l'ordre de grandeur des pressions d'équilibre est comparable. Par conséquent, la théorie que j'ai exposée au Chapitre I est applicable : les tensions dont il s'agit correspondent à l'existence de trois chlorhydrates basiques d'éthylène-diamine.

Dans les conditions où je me suis placé, j'ai donc obtenu pour chacun des états d'équilibre un sel déterminé dont la composition dépend de la quantité d'ammoniac et qui a pour formule générale



La valeur du rapport $\frac{p}{q}$ augmente avec la proportion de Az H^3 .

Pour préparer les chlorhydrates basiques de l'éthylène-diamine, j'ai suivi la méthode déjà appliquée aux dérivés de l'isoamylamine. J'ai fait réagir directement $C^2H^4(AzH^2)^2$ liquide (1 mol) sur $C^2H^4(AzH^2)^2 - 2HCl$ solide (1 mol), mais j'ai dû mélanger les deux corps vers 15° parce que la diamine est solide à + 9°,5.

Après avoir agité pendant quelques minutes, j'ai maintenu ce système à 0° pendant 17 heures; je l'ai traité successivement par l'éther anhydre, l'alcool éthéré, l'alcool absolu, et j'ai reconnu que toutes ces solutions sont fort basiques.

L'évaporation dans l'air sec des différentes portions de l'alcool éthéré fournit un solide blanc légèrement jaune, fusible en tube scellé vers 138°. A cette température, il se condense à la partie supérieure du tube scellé un liquide très basique sans action sur l'azotate d'argent en présence d'acide azotique; c'est l'éthylène-diamine.

J'ai laissé le solide précédent, pendant 3 jours, dans l'air desséché par P^2O^5 , je l'ai soumis à un premier dosage alcalimétrique et j'ai trouvé

$$C^2H^4(AzH^2)^2 = 27,4 \text{ pour } 100.$$

Au bout de 3 jours d'exposition dans l'air sec, j'ai fait un second dosage qui m'a donné

$$C^2H^4(AzH^2)^2 = 26,36 \text{ pour } 100.$$

Enfin un troisième dosage effectué après une nouvelle période de 3 jours a fourni un chiffre inférieur :

$$C^2H^4(AzH^2)^2 = 25,82 \text{ pour } 100.$$

La proportion de base diminue donc progressivement en fonction du temps.

Pour interpréter ces résultats, considérons deux formules de chlorhydrates basiques et calculons, en cen-

tièmes, la proportion d'éthylène-diamine :

$$(A) \quad [C^2H^4(AzH^2)^2 - 2HCl] - [C^2H^4(AzH^2)^2], \\ C^2H^4(AzH^2)^2 = 31,08 \text{ pour } 100.$$

$$(B) \quad [C^2H^4(AzH^2)^2 - 2HCl]^2 - [C^2H^4(AzH^2)^2], \\ C^2H^4(AzH^2)^2 = 18,4 \text{ pour } 100.$$

Le corps analysé, fusible vers 138° , a donc subi sous l'influence de l'air desséché par P^2O^5 une dissociation sensible avec élimination de l'amine primaire. En conséquence la composition de ce corps s'éloigne de plus en plus de la formule (A) pour se rapprocher de la formule (B).

DEUXIÈME PARTIE.

HYDRATES D'AMINES PRIMAIRES.

J'ai été conduit à la découverte et à l'isolement de ces composés définis en étudiant la réaction illimitée du gaz ammoniac sur le chlorhydrate d'isoamylamine inactive.

Dans ce but, j'ai dirigé pendant plusieurs heures sur ce sel anhydre, maintenu à 0° , un courant d'ammoniac pur et sec. Le ballon contenant le chlorhydrate



était relié d'abord avec un tube refroidi vers -12° , ensuite avec un matras d'essayeur, entouré de glace fondante, dont le col communiquait librement avec l'atmosphère. Il se condense dans le tube un liquide très basique, constitué par $C^5H^{11}AzH^2$ mélangée à des traces de son chlorhydrate. J'ai prélevé un échantillon de ce liquide pesant $0^g,242$ et je l'ai analysé :

$$C^5H^{11}AzH^2 = 0^g,235 \quad (\text{soit } 97,2 \text{ pour } 100), \\ C^5H^{11}AzH^2HCl = 0^g,006$$

Cette quantité de base qui est passée à l'état libre, à 0°, et au bout de 5 heures représente environ 10 pour 100 de l'amine combinée dans le chlorhydrate neutre mis en réaction.

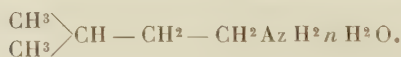
La mise en liberté de l'amine primaire s'effectue donc très lentement, à 0°, malgré la masse considérable de $Az\ H^3$.

Ce résultat s'explique facilement par la tendance très marquée du système à donner des chlorhydrates basiques, qui, formés surtout à la surface extérieure, s'opposent au contact entre le chlorhydrate neutre resté intact et l'ammoniac.

Dans le col du matras d'essayeur, j'ai observé de grands cristaux blancs formés par la combinaison graduelle de l'amine primaire (entraînée par le courant gazeux) avec la vapeur d'eau de l'atmosphère.

Je vais maintenant exposer la préparation et les propriétés générales de ces cristaux dérivés de l'isoamylamine inactive.

Hydrates d'isoamylamine inactive



Préparation. — A la température ordinaire, la vapeur de l'amine primaire se combine fort lentement avec la vapeur d'eau atmosphérique et donne ainsi un composé défini très bien cristallisé. C'est sur ce principe que sont fondées les trois méthodes suivantes :

1° J'ai introduit environ 4^g d'amine rectifiée à 97°, dans un tube en verre long de 90^{cm} dont le diamètre intérieur est de 16^{mm}. A la partie supérieure du tube fixé verticalement, j'ai placé un tampon de coton de verre peu comprimé, dont le rôle est de s'opposer, dans une certaine mesure, à l'évaporation dans l'air extérieur du

solide déjà formé. Ce solide possède, en effet, comme je l'indiquerai plus loin, une tension de vapeur très marquée même au-dessous de son point de fusion.

L'appareil étant abandonné à la température ordinaire (15°-20°), les premiers cristaux apparaissent au bout de 2 jours à quelques centimètres au-dessous du coton de verre. La cristallisation se propage de haut en bas pendant huit jours environ, puis ne varie plus.

Lorsque l'expérience est faite, pendant les mois d'hiver (température moyenne 6°-8°), la cristallisation se développe plus lentement et n'atteint son maximum qu'au bout de 20 à 25 jours.

2° J'ai pris deux petits tubes en verre concentriques, laissant entre eux un intervalle de 2^{mm}. Dans le tube intérieur, j'ai versé 15 gouttes de l'amine primaire et dans l'espace annulaire j'ai ajouté 15 gouttes d'eau distillée préalablement bouillie afin d'éliminer les gaz dissous surtout CO². L'ensemble a été introduit dans un tube long de 60^{cm}, disposé verticalement dont l'extrémité supérieure était, ensuite, scellée au chalumeau.

Au bout de 2 heures, il apparaît dans cette partie supérieure de petits cristaux formant un voile blanc presque continu, mais ils ont complètement disparu après 24 heures. Je donnerai l'explication de ce phénomène en traitant des propriétés.

3° Dans cette troisième méthode, au lieu de partir de l'amine à l'état libre, j'ai employé comme matière première son chlorhydrate neutre : $\text{C}^5 \text{H}^{11} \text{Az H}^2 - \text{H Cl}$, et j'ai produit le déplacement partiel de la base organique au moyen de l'ammoniac gazeux.

J'ai introduit 2^g du sel finement pulvérisé dans un flacon en verre, j'ai ajouté 100^{cm}³ d'éther anhydre et j'ai refroidi le système à 0°. Il convient de remarquer que le chlorhydrate neutre est, pratiquement, insoluble dans l'éther anhydre comme je l'ai vérifié à plusieurs

reprises. Le mélange étant toujours maintenu à 0°, j'ai fait passer AzH^3 pendant 2 heures. Après filtration, le liquide est versé dans une capsule en verre et abandonné à l'évaporation en présence de l'air.

Les cristaux ainsi obtenus sont plus grands que ceux préparés d'après la première méthode, mais leur pureté est douteuse car ils doivent contenir un peu d'éther qu'il est difficile d'éliminer parce que le solide est très facilement sublimable.

Propriétés. — Si l'on retire du tube, utilisé dans la première méthode, le coton de verre, on remarque que les cristaux disparaissent graduellement de haut en bas, à la température ambiante, et sont remplacés par des gouttelettes incolores qui s'évaporent rapidement.

Si la température de l'air s'élève de quelques degrés, le coton de verre étant maintenu dans sa position habituelle, on observe encore que les cristaux disparaissent, mais en sens opposé, c'est-à-dire de bas en haut.

Dans le premier cas, l'hydrate solide disparaît au contact de la vapeur d'eau atmosphérique qui le fait entrer en dissolution, puis ce liquide s'évapore très vite.

Dans le second cas, la quantité d'amine à l'état de vapeur, augmente; elle se liquéfie dans les régions supérieures du tube et vient dissoudre les cristaux formés sur la paroi interne.

Pour démontrer l'exactitude de cette dernière explication, il suffit de fermer complètement un tube présentant des cristaux et contenant encore quelques gouttes d'isoamylamine. Au bout de 15 heures, tous les cristaux ont disparu à la température ambiante.

Cette double influence de l'eau et de l'amine primaire sur les cristaux est mise en évidence par la deuxième méthode de préparation qui a fourni de mauvais résultats.

Tous ces faits me permettent de conclure que l'exis-

tence des cristaux dépend très nettement du rapport entre la quantité d'eau et la quantité d'amine primaire.

Un très-faible excès de l'un de ces corps amène rapidement la transformation du solide en un liquide incolore, très volatil.

Les cristaux, obtenus dans la première méthode, sont d'apparence hétérogène. Formés dans la région la plus voisine du coton de verre, ils sont presque opaques et assez compacts. Chauffés lentement au bain-marie en tube scellé, ils commencent à se sublimer vers 85° et fondent nettement à 95° avec sublimation très rapide. Le produit sublimé fond exactement aussi à 95° . Très solubles dans l'éther anhydre et dans l'eau, ils sont fort basiques au tournesol et à la phtaléine.

Formés dans la région la plus éloignée du coton de verre, les cristaux sont transparents, très déliés et se présentent en longues aiguilles.

Chauffés lentement au bain-marie, ils commencent à se sublimer dès 75° , puis fondent vers 83° - 85° avec sublimation très rapide. Fort solubles dans l'éther et dans l'eau, ils sont très basiques au tournesol ou à la phtaléine. Ces résultats montrent donc l'existence de deux composés, l'un fusible vers 84° , l'autre à 95° .

Les cristaux, préparés d'après la troisième méthode et recueillis après évaporation totale de l'éther en présence de l'air, sont, à l'encontre de ceux fournis par la première méthode, d'apparence homogène. De plus, ils sont très grands et très transparents surtout si l'on emploie une capsule en verre à bords creux de 250cm^3 .

Chauffés lentement au bain-marie et en tube scellé; ils se ramollissent vers 72° et fondent avec sublimation marquée à 80° - 83° . Le sublimé fond nettement à 82° et ce point ne varie plus à la suite d'une nouvelle vaporisation du solide. Il existe donc dans le produit initial une impureté (probablement des traces d'éther).

En résumé, tandis que la première méthode m'a donné deux composés, la troisième méthode n'a fourni qu'un seul hydrate le plus fusible et le moins riche en eau. Dans les circonstances, en effet, où cette substance se sépare du solvant, les premiers cristaux se trouvent en contact avec un excès d'amine qui, étant peu volatile à froid, se combine avec ces cristaux en diminuant la proportion d'eau qu'ils renferment.

Lorsqu'on examine attentivement les conditions de formation des cristaux dont il s'agit, on est conduit à se demander si le gaz carbonique de l'atmosphère n'intervient pas dans la réaction pour donner avec l'amine primaire un carbonate ou un hydrocarbonate. Les faits d'expérience qui m'ont permis d'écarter cette hypothèse très plausible, *a priori*, sont au nombre de quatre.

1° La deuxième méthode de préparation s'effectue en tube scellé à l'abri de toute trace de CO_2 , puisque j'ai eu soin d'éliminer les gaz dissous dans l'eau par une ébullition prolongée. Or le sublimé ainsi produit présente les caractères du solide formé d'après les deux autres procédés.

2° Si l'on place les cristaux dans un tube scellé en présence de P_2O_5 , on remarque, à froid, leur disparition graduelle et, au bout de 15 jours, il n'y a plus trace de solide sur les parois supérieures.

3° Lorsqu'on verse quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, dans une solution concentrée des cristaux, il n'est pas possible d'apercevoir la plus petite bulle gazeuse.

4° Si l'on met en présence dans un tube scellé de l'iso-amyamine et du gaz carbonique sec, on n'observe jamais de cristaux.

Pour établir la composition des deux solides, l'un fusible à 82° , l'autre fusible à 95° , j'ai utilisé la méthode alcalimétrique en me servant d'acide sulfurique décinormal en présence du tournesol. Le premier hydrate fusible

à 82° répond à la formule



le second fusible à 95° répond à la formule



Hydrate d'amyamine normale. — Cette amine primaire placée dans un tube, fermé incomplètement par du coton de verre et exposé pendant plusieurs jours à la température ordinaire, fournit aussi des cristaux blancs qui se rassemblent à la partie supérieure. Malgré plusieurs essais, il ne m'a pas été possible de recueillir plus de 3^{es} à 4^{es}. Avec cette très petite quantité de matière, j'ai pu constater seulement son caractère très basique au tournesol et observer l'action de la chaleur. En tube scellé, les cristaux fondent vers 78° et donnent à 100° des gouttelettes incolores qui se réunissent à la pointe supérieure.

Après refroidissement, j'ai constaté que ces gouttelettes se solidifient partiellement et que le solide fond dès 65°-66°. Pour expliquer ce fait, on peut supposer la dissociation vers 100° d'un hydrate défini en un autre composé où le rapport entre l'eau et l'amine est différent et dont le point de fusion est inférieur au sien.

Hydrate d'isobutylamine



Pour préparer ce nouveau composé, j'ai choisi la première méthode appliquée à l'isoamyamine, mais je n'ai obtenu dans toutes mes expériences que des rendements très faibles.

D'après les résultats acquis actuellement, il est fort probable que ce produit est beaucoup plus sensible que le dérivé isoamylique soit aux variations de la température, soit aux variations de la proportion d'eau. Plusieurs

expériences effectuées dans des conditions assez diverses ont été suivies d'insuccès : les cristaux déjà formés dans le tube en verre sur une longueur de quelques centimètres disparaissent avec rapidité, malgré la présence du coton de verre. L'isobutylamine étant plus volatile que l'isoamylamine puisqu'elle bout à 66° , il s'ensuit que sa vapeur agit en plus grande masse sur les cristaux formés dans les parties supérieures du tube pour les dissoudre presque aussitôt.

Les cristaux que j'ai obtenus se présentent en longues aiguilles transparentes et déliées. Très solubles dans l'eau et dans l'éther anhydre, ils possèdent une réaction fortement basique. Chauffés au bain-marie en tube scellé, ils fondent nettement à 74° et se subliment en même temps. Le point de fusion du sublimé est le même.

Il ne m'a pas encore été possible de déterminer la composition de ce produit dont je n'ai obtenu jusqu'à présent que de très petites quantités. Mais il est très probable, d'après ses conditions de formation, que sa constitution est analogue à celle des hydrates d'isoamylamine.

Du reste, je me propose de mener à bien cette étude particulière afin de démontrer cette analogie entre des composés homologues.

CONCLUSIONS.

Première Partie.

1^o La réaction du gaz ammoniac sur les chlorhydrates d'amines primaires, considérés à l'état solide et anhydre, est limitée par la réaction inverse.

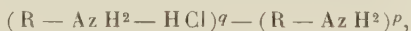
2^o Cette limite, qui est due à la pression de l'ammoniac non combiné, croît très lentement avec la température pour l'isoamylamine inactive et l'éthylamine, mais assez rapidement, pour l'amylamine normale et l'éthylènediamine.

3° Les pressions d'équilibre sont toujours inférieures à 1 atmosphère au-dessous de 50°. Mesurées à 0°, elles sont du même ordre de grandeur pour l'isoamylamine, l'éthylamine et l'éthylène-diamine, puisqu'elles sont comprises entre $\frac{1}{6}$ et $\frac{3}{6}$ d'atmosphère, mais beaucoup plus faibles pour l'amylamine normale ($\frac{1}{12}$ d'atmosphère).

4° Tous les systèmes étudiés, présentent, à température constante, plusieurs tensions fixes qui dépendent de la quantité d'ammoniac et démontrent l'existence d'un même nombre de composés définis.

La réaction est donc caractérisée, dans son ensemble, par la gradation de plusieurs équilibres distincts, représentés graphiquement, à température constante, par une courbe en escalier.

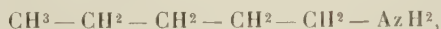
5° Les composés définis, correspondant à chacun des paliers de cette courbe, sont des chlorhydrates basiques de l'amine primaire qui ont pour formule générale



dans laquelle le rapport $\frac{p}{q}$ est un rapport simple que j'ai déterminé pour l'isoamylamine et l'éthylène-diamine.

6° Les amines primaires à fonction simple se comportent comme l'éthylène-diamine sous l'influence des variations de la quantité d'ammoniac. Par conséquent, le nombre des fonctions $Az H^2$ n'exerce pas d'action marquée sur les résultats obtenus. Cette conclusion est analogue à celle de Berthelot dans ses recherches sur l'éthérification : les alcools à fonction simple, le glycol, la glycérine présentent des limites du même ordre de grandeur.

7° La comparaison des deux amines isomères :



et



met en relief l'influence très prononcée de la constitution moléculaire sur la grandeur de la limite et, par suite, sur la composition des chlorhydrates basiques intermédiaires. Les dérivés de l'amyamine normale sont nettement dissociés vers 50° avec mise en liberté de la base; cette décomposition n'a pas lieu, à 50°, pour les dérivés de l'isoamyamine.

8° Les vitesses des réactions inverses sont, dans tous les cas, supérieures aux vitesses des réactions directes. Ces dernières diminuent lorsque le poids moléculaire de l'amine primaire vient à augmenter. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, à 0°, varie entre 1 heure ($\text{CH}^3\text{—Az=H}^2$) et 18 heures ($\text{C}^5\text{H}^{11}\text{—AzH}^2$).

9° Pour les deux amyamines isomères, les courbes des vitesses initiales, à 0°, présentent des formes différentes, mais le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre est sensiblement constant.

10° Les résistances passives interviennent souvent, mais surtout dans les systèmes des réactions directes. Pour les détruire, le seul moyen efficace consiste à chauffer quelques minutes vers 40°, car ni l'agitation du solide, ni celle du gaz n'ont donné de résultat appréciable.

Deuxième Partie.

1° L'amyamine normale, l'isoamyamine l'isobutylamine se combinent, à froid, avec la vapeur d'eau de l'atmosphère pour former des hydrates définis.

2° L'isoamyamine (CH^3)²—CH—CH²—CH²—AzH² donne deux hydrates très bien cristallisés, l'un fusible à 82° ayant pour formule $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzH}^2\text{—H}^2\text{O}$, l'autre fusible à 95° ayant pour formule $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzH}^2\text{—}2\text{H}^2\text{O}$.

3° L'hydrate d'isobutylamine, dont la formule n'est pas encore déterminée, fond à 74° et se sublime, comme

les dérivés de l'isoamylamine, avec une facilité remarquable.

4° L'amyamine normale placée dans les mêmes conditions que les autres amines primaires, fournit un produit cristallisé, facilement fusible, qui paraît analogue aux précédents.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 mai 1914.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 18 mai 1914.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION.....	I

PREMIÈRE PARTIE.

Action du gaz ammoniac sur les chlorhydrates d'amines primaires.

CHAPITRE PRÉLIMINAIRE. — Méthodes générales et appareils.....	3
CHAPITRE I. — Chlorhydrate d'isoamylamine inactive.....	11
CHAPITRE II. — Action comparative de l'ammoniac sur les deux sels isomères : chlorhydrate d'amylamine normale et chlor- hydrate d'isoamylamine inactive.....	39
CHAPITRE III. — Chlorhydrate d'éthylamine.....	48
CHAPITRE IV. — Chlorhydrate d'éthylène-diamine.....	58

DEUXIÈME PARTIE.

Hydrates d'amines primaires.

Hydrates d'isoamylamine inactive.....	68
Hydrate d'isobutylamine.....	73
CONCLUSION : Première Partie.....	74
Deuxième Partie.....	76



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Thermométrie de précision et pyrométrie.

Vu et approuvé :

Paris, le 18 mai 1914.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 18 mai 1914.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}

54729 Quai des Grands-Augustins, 55.
